UEBER

TRIPHENYLPHOSPHIN

UND

EINIGE DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FACULTÄT DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN.

VORGELEGT VON

HUGO von SODEN

AUS

NEUHAUS (HANNOVER).

LEIPZIG-REUDNITZ.

DRUCK VON JULIUS MÄSER

1885.

SEINEM LIEBEN ONKEL

HERRN

H. HABENICHT

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Vorliegende Arbeit wurde in dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinen hochverehrten Lehrer für seinen vielfachen Rath und die wohlwollende Unterstützung, welche derselbe den vorliegenden Untersuchungen zukommen liess, wie Herrn Professor Dr. Arzruni für die gütigst ausgeführten krystallographischen Bestimmungen meinen wärmsten Dank an dieser Stelle auszusprechen.

Hannover, im Februar 1885.

Hugo von Soden.

I.

Einleitung.

Während tertiäre Verbindungen der mit dem Stickstoffe verwandten Gruppe von Elementen mit Radicalen der Fettreihe schon länger bekannt und synthetisch dargestellt waren, gelang es erst in neuerer Zeit, analoge Stoffe der aromatischen Körperclasse und zwar solche, in denen das betreffende Element mit drei Benzolresten in Verbindung steht, zu erhalten.

A. Michaelis und seine Schüler haben in den letzten Jahren vortheilhafte und allgemein anwendbare Methoden zur Darstellung solcher Verbindungen aufgefunden, welche Gelegenheit zu umfassenden Forschungen auf diesem Gebiete geben und die Wissenschaft um werthvolle Beiträge zur Charakterisirung der einzelnen Glieder der Stickstoffgruppe bereichert haben wie voraussichtlich noch weiter bereichern werden.

Ein aromatisches tertiäres Amin in obigem Sinne, das Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$, stellten zuerst Merz und Weith [1]) im Jahre 1873 durch Erhitzen von Kaliumanilin mit Brombenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2\,KBr$$

dar und beschrieben dasselbe als farblose, bei 127° schmelzende Krystallmasse.

Sechs Jahre später erhielten A. Michaelis und W. La Coste [2]) das Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$ in geringer Menge neben Diphenylarsenchlorür durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Monophenylarsenchlorür bei 300°. Sie bekamen ferner Triphenylarsin aus dem Monophenylarsenchlorür, indem sie letz-

[1]) Berl. Ber. VI, 1514.

[2]) Ann. 201, 237.

teres durch Natriumcarbonat in das entsprechende Oxyd überführten und dieses der trockenen Destillation unterwarfen, wobei es in arsenige Säure und Triphenylarsin zerfällt:

$$C_6H_5AsCl_2 + Na_2CO_3 = 2\,NaCl + CO_2 + C_6H_5AsO;$$
$$3\,C_6H_5AsO = As_2O_3 + (C_6H_5)_3As.$$

Auf diese Bildungsweise hatte A. Michaelis [1]) schon früher bei Besprechung seiner Untersuchungen über Monophenylarsenchlorür und dessen Derivate hingewiesen. Nach analoger Methode gelang ihnen auch die Darstellung eines Para-Tritolylarsins durch Erhitzen von Para-Monotolylarsenoyxd.

In der Phosphorreihe kann man in entsprechender Weise nicht zu einem Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ gelangen. Die durch Zersetzung von Phosphenylchlorid [2]) entstehende phosphenylige Säure zerfällt bei der trockenen Destillation ganz anders als Phenylarsenoxyd; es entsteht aus derselben glatt das primäre Phosphin $C_6H_5PH_2$ und Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$, welche sich ihrerseits bei weiterem Erhitzen in Metaphosphorsäure und Benzol spaltet:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + HPO(C_6H_5)OH;$$
$$3\,HPO(C_6H_5)OH = C_6H_5PH_2 + 2\,PO(C_6H_5)(OH)_2;$$
$$PO(C_6H_5)(OH)_2 = C_6H_6 + PO_2OH.$$

Erst im Jahre 1882 gelang es L. Gleichmann [3]), eine bequeme Methode zur Darstellung des Triphenylphosphins aufzufinden. Es bildet sich leicht durch Einwirkung von Natrium auf ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von Monophenylphosphorchlorür und Brombenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_5PCl_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = 2\,NaCl + 2\,NaBr + (C_6H_5)_3P,$$

welche Darstellungsweise A. Michaelis und A. Reese [4]) wesentlich verbesserten, indem sie anstatt des kostspieligen Phenylphosphorchlorürs einfach Phosphorchlorür in entsprechend veränderten

[1]) Berl. Ber. X, 624.
[2]) Ann. 181, 303.
[3]) Berl. Ber. XV, 802.
[4]) Berl. Ber. XV, 1610.

Verhältnissen anwendeten. Sie fanden bald, dass sich dieses Verfahren, welches grosse Aehnlichkeit mit der Fittig'schen [1]) Methode zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe hat, zu einem allgemeinen erweitern liess; man braucht nur das Phosphorchlorür durch das Trichlorid des betreffenden Elementes, welches in den Benzolkern eingeführt werden soll, zu substituiren. Auf diese Weise bildet sich das Triphenylarsin in fast theoretischer Menge; Triphenylstibin [2]) und drei isomere Tritolylstibine [3]) wurden so bald nach einander entdeckt. Ein weites Gebiet war hierdurch erschlossen, und es versprachen vergleichende Untersuchungen aromatischer tertiärer Phosphine, Arsine, Stibine etc. unter einander wie mit entsprechenden Verbindungen der Fettreihe interessante Ergebnisse. Die genannten Verbindungen lassen sich relativ leicht erhalten und besitzen eine grosse Reactionsfähigkeit, so dass ein weiteres Studium derselben sehr einladend erscheint. Durch Abbau werden primäre und secundäre Basen sich leicht gewinnen lassen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis habe ich die Eigenschaften des Triphenylphosphins näher studirt und theile in der vorliegenden Abhandlung die Ergebnisse der von mir ausgeführten Untersuchungen mit.

---

[1]) Ann. 131, 303.
[2]) Berl. Ber. XV, 2876.
[3]) Berl. Ber. XVII, 924.

II.

Darstellung des Triphenylphosphins und Untersuchung der dabei sich bildenden Nebenproducte.

Vorläufige Versuche ergaben zunächst, dass man bei der Darstellung des Triphenylphosphins statt Brombenzol das billigere Chlorbenzol anwenden könne. Ich bediente mich daher bei allen meinen Versuchen des letzteren, welches auf bekannte Weise durch Einleiten von Chlor in mit Antimonchlorür versetztes Benzol erhalten wurde.

Berechnete Mengen Chlorbenzol (200 g) und Phosphorchlorür (90 g) wurden mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers vermischt und zunächst mit 50 g, einem Theil der berechneten Menge (82 g) des in dünne Scheiben zerschnittenen Natriums ungefähr 24 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction, welche nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_5Cl + PCl_3 + 6\,Na = 6\,NaCl + (C_6H_5)_3P$$

verläuft, ist, wenn einmal eingeleitet, eine ziemlich lebhafte. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich gelblich, während das Natrium grösstentheils zu einem blauen Pulver zerfällt. Nach Verlauf obiger Zeit wurde das Gemisch noch mit weiteren 100 g Natrium in gleicher Weise behandelt, alsdann die das Triphenylphosphin und andere Nebenproducte enthaltende aetherische Lösung von dem festen Rückstande abgegossen und letzterer wiederholt mit wasserfreiem Aether nachgewaschen. Aus sämmtlichen vereinigten und filtrirten Flüssigkeiten resultirte nach Abdestilliren des Aethers ein braunes, unangenehm phosphinartig riechendes Oel, welches beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrte. Beim Verreiben derselben mit kaltem

Alcohol blieb dann das meiste Triphenylphosphin als weissliches Pulver zurück und wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Aether und Alcohol in farblosen oder schwach gelben, fast geruchlosen Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 75—76° lag[1]). Bei weiterem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt jedoch auf 79°, um sich dann nicht mehr zu verändern. Dieser letztere ist also als der richtige zu betrachten. Eine Elementaranalyse des Phosphins gab folgende Zahlen:

0.353 g Substanz gaben 1.0664 CO_2 und 0.1875 H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P$:		Gefunden:
C:	82.44	%	82.40
H:	5.72	%	5.89.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 30% der theoretischen. Durch Behandlung des Rohproductes mit Alcohol werden die widerlich riechenden Nebenproducte grösstentheils gelöst, mit ihnen jedoch auch eine nicht unbeträchtliche Menge Triphenylphosphin. Dasselbe lässt sich noch gewinnen, wenn man die dickflüssige, braune, harzartige Masse, welche nach Abdestilliren des Alcohols hinterbleibt, fractionirt. Zwischen 150—300° gehen farblose, wahrscheinlich aus Mono- und Diphenylphosphin bestehende Flüssigkeiten von furchtbarem, durchdringendem Geruch über, während Triphenylphosphin und etwas Triphenylphosphinoxyd erst über 360° destilliren, welche durch Umkrystallisiren aus aetherhaltigem Alcohol, in dem das Oxyd leicht löslich ist, getrennt werden können.

Versuche, durch Anwendung von überschüssigem Phosphorchlorür (120—130 g statt 90 g) eine grössere Ausbeute zu erzielen, hatten den immerhin beachtungswerthen Erfolg, dass die Bildung von harzigen Verunreinigungen eine geringere war. In Folge dessen zeigte das aus den aetherischen Lösungen erhaltene Rohproduct bedeutend schwächere Färbung und lieferte beim Behandeln mit Alcohol ein Triphenylphosphin, das sich nach einmaligem Umkrystallisiren durch weisse Farbe und grosse

[1]) Auch von L. Gleichmann angegeben (Berl. Ber. 15, 802).

Reinheit auszeichnete. Auch hier bekam ich das Oxyd resp. Hydroxyd, und zwar in nicht unerheblichen Mengen. Letzteres entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus zuerst gebildetem Triphenylphosphinchlorid, durch Zersetzung desselben mit Alcohol oder Wasser:

$$(C_6H_5)_3PCl_2 + H_2O = 2\,HCl + (C_6H_5)_3PO,$$

während sich das Chlorid selbst bei der Triphenylphosphinbereitung aus schon vorhandenem Phosphin, das dann ähnlich wie Natrium wirkt, bildet:

$$3\,C_6H_5Cl + PCl_3 + 4\,Na = 4\,NaCl + (C_6H_5)_3PCl_2.$$

Es ist dieses um so weniger auffallend, als ein entsprechendes Triphenylstibinchlorid, das durch Wasser oder Alcohol nicht zersetzbar ist, bei der Gewinnung von Triphenylstibin in grosser Menge, wie A. Michaelis und Reese[1]) nachgewiesen haben, auftritt.

Veranlasst durch die bei der Darstellung von Triphenylphosphin erhaltene geringe Ausbeute, unterzog ich sowohl die beim Behandeln des rohen Triphenylphosphins mit Alcohol erhaltenen braunen, dickflüssigen Producte von harziger Beschaffenheit, als auch die Natriumrückstände einer näheren Untersuchung, und zwar verwandte ich in erster Linie das aus der Darstellung mit überschüssigem Phosphorchlorür resultirende Material, indem hier die Bedingungen zum Entstehen von Mono- und Diphenylphosphorchlorür, wie eventuell auch von Triphenylphosphinchlorid am ersten vorhanden waren. Hatten überhaupt die Chloride sich gebildet, so mussten dieselben durch die Einwirkung des Alcohols in die entsprechenden Säuren: Phosphenylige Säure und Diphenylphosphinsäure, resp. in das Oxyd übergegangen sein und sich als solche in den oben erwähnten harzigen von Alcohol befreiten Rückständen nachweisen lassen. Letztere zog ich daher wiederholt mit heisser, verdünnter Natronlauge aus und versetzte das auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen eingedampfte Filtrat mit überschüssiger Salzsäure. Sofort fiel eine weisslich graue, harzig sich zusammenballende Masse aus, welche aus einem Gemenge der beiden Säuren bestehen konnte.

[1]) Berl. Ber. XV, 2876.

Da phosphenylige Säure in heissem Wasser leicht löslich ist, so wurde die Masse mit solchem extrahirt. Die Anwesenheit der genannten Säure in dem Auszug ergab sich durch die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid, indem sogleich ein weisser Niederschlag entstand; jedoch war die Menge desselben nicht sehr bedeutend. Etwa vorhandene Diphenylphosphinsäure (die in H_2O kaum löslich ist) musste nun noch in dem in Wasser unlöslichen Rückstand enthalten sein, und ward derselbe theils mit heisser Salpetersäure, theils mit Alcohol gekocht; beide Auszüge lieferten Krystalle einer farblosen Substanz, welche, durch wiederholtes Umkrystallisiren von anhängendem Harz befreit, den Schmelzpunkt 188—90° zeigte und deren Identität mit Diphenylphosphinsäure (Schmelzpct. 190°) durch eine Elementaranalyse Bestätigung fand:

0.1434 g Substanz gaben 0.3447 CO_2 und 0.063 H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_2POOH$:		Gefunden:
C:	66.05	%	65.55[1])
H:	5.04	%	4.88.

Schliesslich wurden durch fractionirte Destillation des beim Behandeln mit Natronlauge rückständigen braunen Harzes nicht unerhebliche Mengen von Triphenylphosphinoxyd neben Triphenylphosphin gewonnen. Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ konnte nicht nachgewiesen werden (aus $C_6H_5PCl_4$), war auch nicht zu erwarten. Auch das Diphenylphosphin $(C_6H_5)_2PH$, welches bei der Zersetzung des Diphenylphosphorchlorürs durch Alcohol entstehen musste:

$$2\,(C_6H_5)_2PCl + 2\,H_2O = 2\,HCl + (C_6H_5)_2POOH + (C_6H_5)_2PH,$$

liess sich nicht isoliren, machte sich jedoch bei allen diesen Arbeiten durch seinen durchdringenden unangenehmen Geruch bemerkbar.

Einen gleichen Weg schlug ich zur Untersuchung der harzigen Rückstände von der Darstellung des Triphenylphosphins,

[1]) Diphenylphosphinsäure giebt leicht etwas zu wenig C bei der Analyse.

bei welcher nur die berechnete Menge Phosphorchlorür in Anwendung gekommen war, ein und gelangte zu denselben Resultaten. Doch ist hier die Bildung von Mono- und Diphenylphosphorchlorür eine geringere, während ein, alle diese Arbeiten sehr erschwerendes, braunes Harz in reichlicherer Menge auftritt.

Die Untersuchung der Natriumrückstände fand in ähnlicher Weise statt. Dieselben wurden von den gröberen Stücken Natrium befreit und portionenweise in Alcohol eingetragen. Die alcoholische Flüssigkeit ward dann von nicht gelöstem Kochsalz abgegossen und auf dem Wasserbade, nach Abdestilliren der Hauptmenge Alcohols, unter Zusatz überschüssiger Salzsäure eingedampft. Das sich hierbei noch ausscheidende Kochsalz wurde abfiltrirt und der erhaltene harzige Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen. Beim Abdampfen hinterliessen die Extractionsflüssigkeiten schliesslich ein gelbliches, dickes, salzsäurehaltiges Oel, welches auch nach längerem Stehen über Kalk und Schwefelsäure keine Krystalle ausschied, jedoch zum wesentlichen aus unreiner phosphenyliger Säure bestand. Seine wässerige Lösung gab nämlich mit Eisenchlorid den bekannten weissen, mit salpetersaurem Silber einen schnell braun werdenden, metallisches Silber ausscheidenden Niederschlag. Ausserdem lieferte obiges Oel bei Krystallisationsversuchen aus wasserhaltigem Alcohol geringe Mengen von Diphenylphosphinsäure.

Zuletzt wurde dann der mit heissem Wasser ausgezogene oben erwähnte Rückstand in derselben Weise mit Natronlauge und weiter, wie auf S. 6 angegeben, behandelt, und konnten auch hier Diphenylphosphinsäure wie Triphenylphosphinoxyd nachgewiesen werden.

Schliesslich blieben beim Auflösen des aus den Natriumrückständen resultirenden unreinen Kochsalzes in Wasser reichliche Mengen eines, den gewöhnlichen Lösungsmitteln gegenüber sehr indifferenten gelben Stoffes von pulveriger Beschaffenheit zurück, der an Schwefelkohlenstoff wenig Lösliches abgab. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem Gemenge der beiden gelben Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5P_4H$ [1])

[1]) Berl. Ber. XI, 885.

und $(C_6H_5)_2P_5HO_2$ zu thun, welche auch durch Einwirkung von Wasser auf heisses Monophenylphosphorchlorür entstehen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Phosphorchlorür und Chlorbenzol neben dem Hauptproduct Triphenylphosphin, sich Triphenylphosphinchlorid, Mono- und Diphenylphosphorchlorür bilden und zwar in grösserer Menge bei Anwendung eines Ueberschusses von PCl_3.

Anderseits vermindert überschüssiges Phosphorchlorür eine störende, die Reingewinnung des Triphenylphosphins erschwerende, Harzbildung, und dürfte seine Anwendung von diesem Gesichtspunkte aus immerhin empfehlenswerth sein.

Eigenschaften des Triphenylphosphins.

Das vollkommen reine Triphenylphosphin bildet farblose, durchsichtige Krystalle des monosymmetrischen Systems, die jedoch leicht krummflächig und daher nicht genau messbar sind. Herr Prof. Dr. Arzruni hatte die Güte, dieselben zu untersuchen und theilte mir darüber Folgendes mit:

Kleine farblose Krystalle, die zu einer genauen Bestimmung der krystallographischen Constanten ungeeignet sind.

Sie gehören ihrem optischen Verhalten nach dem monosymmetrischen System an, während die Messungen es nicht erkennen lassen, da gleich sein sollende Winkelwerthe bis $3^1/_2{}^0$ schwanken.

Fasst man, was wohl das Richtige ist, diese Krystalle als monosymmetrisch auf, so zeigen sie die Formen:

(110), (001), (010)

und sind bald nach der Fläche (001) kurz säulenförmig oder tafelartig nach einer der Prismenflächen. Im letzteren Falle können die Krystalle durch ihr verzerrtes Aussehen mit asymmetrischen verwechselt werden. Die ungenügende Zahl von beobachteten Formen und die äusserst unvollkommene Ausbildung der Krystalle gestatteten nur eine unvollständige und approximative Bestimmung der geometrischen Constanten.

	Gemessen[1])	Berechnet:
110 . $1\bar{1}0$	*74° 21′	—
110 . 010	52° 53′	52° 49½′
001 . 110	*87° 32′	—
001 . 010	89° 5½′	90° 0′

Daraus ergiebt sich:

$$a : b : c = 0.7955 : 1 : ?$$
$$\beta = 86° 54'.$$

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Durch (001) ist ein Büschel sichtbar.

Triphenylphosphin schmilzt, wie schon gesagt, bei 79°, zeigt jedoch, auch wenn es nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen enthält, einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt. Es ist in Aether sehr leicht, etwas schwer in Alcohol löslich und wird am besten aus einem Gemisch beider umkrystallisirt. Das specifische Gewicht bestimmte ich auf bekannte Weise mit Hülfe eines Pyknometers. Um Fehlerquellen zu vermeiden, welche durch in den Krystallen eingeschlossene Luft entstehen konnten, war die Substanz vor der Wägung des mit Substanz und Wasser gefüllten Pyknometers vorsichtig geschmolzen worden. Sämmtliche Gewichtsbestimmungen desselben Versuches wurden bei gleicher Temperatur ausgeführt:

Versuch I spec. Gewicht 1.186 bei 20.5°
„ II „ „ 1.194 bei 22°.

Das specifische Gewicht gegen Wasser von gleicher Temperatur ist also im Mittel 1.190; doch dürfte der grössere gefundene Werth dem Mittel vorzuziehen sein. Da das Triphenylphosphin unzersetzt destillirt werden kann, so musste sich seine Molekularformel aus der Dampfdichte ermitteln lassen. Drei Bestimmungen (nach V. Meyer's Methode) setzten allerdings die Richtigkeit der hypothetisch angenommenen Formel $(C_6H_5)_3P$ ausser Zweifel, jedoch fielen die Resultate sämmtlich etwas zu hoch

[1]) Die mit * bezeichneten Winkel wurden der Rechnung zu Grunde gelegt.

aus. Diese Ungenauigkeit lässt sich durch eine stattgefundene Zersetzung von geringen Mengen Substanz bei den angewandten Temperaturen erklären, indem in den Röhrchen, welche zur Aufnahme des Triphenylphosphins gedient hattten, die Anwesenheit eines kleinen schwärzlichen Rückstandes (vielleicht Kohle) constatirt wurde.

Berechnete Dichte:

(Luft = 1) : 9.07.

Gefundene Dichte:

Apparat mit Luft gefüllt	Versuch I = 10.65	Verdampfungsgefäss des Apparates in Schwefeldampf erhitzt;	
Apparat mit Stickstoff gefüllt	„ II = 9.92		
	„ III = 9.63	in Phosphorpentasulfiddampf erhitzt.	

Von trockenem Salzsäuregas wird Triphenylphosphin weder in der Kälte noch Wärme angegriffen, es lässt sich darin unzersetzt destilliren. Concentrirte Schwefelsäure löst es unverändert auf; mit rauch. Schwefelsäure erhitzt entstehen Sulfonsäuren. In concentrirter rauchender Salzsäure ist es schon bei gewöhnlicher Temperatur in bedeutender Menge löslich[1]), wird jedoch vom Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Trockenes Chlorgas wirkt heftig, wie schon Gleichmann[2]) angegeben, unter Erwärmung auf Triphenylphosphin ein und verwandelt dasselbe in einen grünlichen Syrup. Dieser besteht wohl sicher aus dem Dichlorid $(C_6H_5)_3PCl_2$, konnte aber, da er einerseits Chlor als solches absorbirt, anderseits durch geringe Mengen von Feuchtigkeit äusserst leicht in Oxyd übergeht, nicht analysirt werden. Für diese Formel spricht die Zersetzung der Verbindung in der Hitze, welche ziemlich glatt nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3PCl_2 = C_6H_5Cl + (C_6H_5)_2PCl$$

verläuft. Das Chlorid wurde in einem Destillationskölbchen dargestellt und dann sofort destillirt, wobei unter Bräunung der

[1]) Gleichmann giebt an, dass Triphenylphosphin in Salzsäure nicht löslich sei; wahrscheinlich hat derselbe verdünnte Säure gemeint resp. angewendet (Berl. Ber. XV, 802).

[2]) Berl. Ber. XV, 803.

Masse eine farblose Flüssigkeit erhalten wurde, die bei der Fractionirung bei 130—140° siedendes, schon durch seinen Geruch sich charakterisirendes Chlorbenzol und ein bei 330° siedendes farbloses Oel ergab. Letzteres löste sich in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natrium theilweise unter Hinterlassung einer höchst widerlich riechenden, farblosen Flüssigkeit auf.

Beim Ansäuren der filtrirten Lösung mit Salzsäure entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher in kochender Salpetersäure löslich war und beim Erkalten in schönen langen Nadeln auskrystallisirte. Aus Alcohol umkrystallisirt, zeigte derselbe den Schmelzpunkt 190° und erwies sich demnach als Diphenylphosphinsäure. Die bei der Behandlung mit kohlensaurem Natrium zurückbleibende Flüssigkeit von durchdringendem Geruche ergab sich als Diphenylphosphin, indem sie durch Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls in Diphenylphosphinsäure überging. Es war demnach offenbar bei der Destillation Diphenylphosphorchlorür $(C_6H_5)_2PCl$ entstanden, das, wie Gleichmann[1]) gezeigt, mit Wasser oder kohlensaurem Natrium in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure resp. deren Natriumsalz zerfällt:

$$2\,(C_6H_5)_2PCl + 2\,H_2O = 2\,HCl + (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2POOH.$$

$$(C_6H_5)_2PH + 2\,NO_3H = (C_6H_5)_2POOH + NO_2 + NO + H_2O.$$

Vielleicht lässt sich diese Zersetzung des Triphenylphosphinchlorids zu einer vortheilhaften Darstellung des Diphenylphosphorchlorürs verwenden.

Es erschien mir nicht unwahrscheinlich, dass ein gleiches Chlorid oder vielleicht auch Monophenylphosphorchlorür sich noch einfacher durch Erhitzen von Triphenylphosphin mit Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohre erhalten lasse, in ähnlicher Weise, wie aus Triphenylarsin, nach A. Michaelis und

[1]) Inaug.-Diss. (Tübingen 1882), S. 54.

A. Reese[1]), Di- und Monophenylarsenchlorür erhalten werden können:

$$(C_6H_5)_3P + 2\,PCl_3 = 3\,C_6H_5PCl_2,$$
$$2\,(C_6H_5)_3P + PCl_3 = 3\,(C_6H_5)_2PCl.$$

Ich erhitzte deshalb Triphenylphosphin mit überschüssigem Phosphorchlorür im zugeschmolzenen Rohre ca. 6 Stunden lang auf 290—310°. Es fand jedoch gar keine Einwirkung statt.

Ferner schien es mir von Interesse, die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Triphenylphosphin zu untersuchen, weil sich die Phosphine der Fettreihe, nach A. W. Hofmann[2]), sowie diejenigen, welche neben C_6H_5 Gruppen Alkylreste enthalten, nach A. Michaelis und Czimatis[3]) leicht mit Schwefelkohlenstoff verbinden. Beide Körper vereinigen sich jedoch weder in der Kälte noch Wärme miteinander und bleiben, im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, selbst bei Temperaturen von 220°—280°—310° im wesentlichen intact. Eine röthlichbraune Färbung des Schwefelkohlenstoffs (derselbe enthielt keinen freien Schwefel) und die Abscheidung von etwas bräunlicher, eigenthümlich riechender Substanz, wie das Auftreten von geringen Mengen Triphenylphosphinsulfids, welches sich beim langsamen Erkalten des Röhreninhalts in schönen Krystallen absetzte, wiesen allerdings auf vorübergehende partielle Bildung von $(C_6H_5)_3PCS_2$ hin, welches jedoch leicht zersetzbarer Natur zu sein scheint.

III.

Triphenylphosphinhydroxyd $(C_6H_5)_3P(OH)_2$
und
Triphenylphosphinoxyd $(C_6H_5)_3PO$.

Das von Gleichmann[4]) aus $(C_6H_5)_3PCl_2$ dargestellte Hydroxyd erhält man leicht durch Auflösen von Triphenylphosphin

[1]) Berl. Ber. XV. 2876.
[2]) Ann. I. Suppl. Band S. 26.
[3]) Inaug.-Diss. S. 24 (Tübingen 1882).
[4]) Berl. Ber. XV, 803.

(5 Theile) in überschüssigem Brom (4 Theile) unter Wasser. Schon beim Erwärmen geht die dunkelrothe Triphenylphosphinbromid und freies Brom enthaltende Flüssigkeit theilweise in das Hydroxyd über und wird behufs ihrer vollständigen Zersetzung mit Natronlauge so lange in einer Porzellanschale unter Umrühren gekocht, bis das gebildete Hydroxyd sich am Boden der Schale als farbloses Oel abgesetzt hat. In kaltes Wasser gegossen, erstarrt es sogleich zu einer festen, weissen Masse und kann durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus Alcohol, oder Alcohol und Wasser, gereinigt werden. Auch durch Erwärmen einer Lösung von Triphenylphosphin in conc. rauch. Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium lässt es sich leicht erhalten, da es in Salzsäure unlöslich ist. Aus einem Gemisch von Benzol und Petroleumäther krystallisirt es in schönen, ausgebildeten Prismen. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator, ebenso beim Erhitzen auf 100°, verliert es Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unverändert auf und wird durch Wasser wieder ausgefüllt. Geringe Mengen werden auch von kochendem Wasser aufgenommen. Der Schmelzpunkt des reinen Hydroxydes (oder richtiger des Oxydes) liegt zwischen 153—54°. (Nach L. Gleichmann[1]) ungenau 148—52°). Beim Destilliren geht es unter Wasserverlust in das Oxyd über, welches über 360° unzersetzt siedet und in der Vorlage zu einer strahlig krystallinischen Masse, von ganz dem Hydroxyde analogen Eigenschaften, erstarrt.

IV.

Triphenylphosphinoxydnitrat

$$(C_6H_5)_3P<^{OH}_{NO_3}\text{[2]}.$$

Rauchende Salpetersäure löst Triphenylphosphin leicht unter Erwärmen auf; in dieser Lösung ist ohne Zweifel das Nitrat $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$ enthalten. Beim Eingiessen derselben in kaltes Wasser scheidet sich nämlich eine hellgelbe, anfangs ölige,

[1]) Berl. Ber. XV, 803.

[2]) Berl. Ber. XVII, 921.

bald krystallinisch erstarrende Masse ab, welche aus Triphenylphosphinnitrat und Triphenylphosphinhydroxyd besteht und beim Liegen an der Luft vollständig in letzteres übergeht. Im Röhrchen erhitzt, entwickelt dieses Gemisch rothe Dämpfe und verpufft lebhaft. Durch Eindampfen einer Lösung von Triphenylphosphin in rauch. Salpetersäure auf dem Wasserbade erhält man das Nitrat als gelbe, strahlig krystallinische Masse, die fortwährend Salpetersäure verliert. Nach etwa achttägigem Stehen über Schwefelsäure und gelöschtem Kalk zeigte sie die Zusammensetzung eines basischen Nitrats $(C_6H_5)_3P<^{OH}_{NO_3}$, was aus einer Stickstoffbestimmung hervorging:

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{OH}_{NO_3}$:		Gefunden:
N:	4.10	%	4.23.

Der Schmelzpunkt lag bei 75°.

Mit Wasser, Alcohol oder Natronlauge gekocht, geht diese unbeständige Verbindung rasch in das Triphenylphosphinhydroxyd über.

V.

Triphenylphosphinsulfid

$(C_6H_5)_3PS$.

Wie schon erwähnt, hatte sich bei der Behandlung von Triphenylphosphin mit Schwefelkohlenstoff[1]) Sulfid gebildet, welches wiederholt den Schmelzpunkt 157—58° zeigte, während L. Gleichmann[2]), der die Verbindung zuerst darstellte, 150 bis 151° angiebt. Veranlasst durch diese Differenz, wiederholte ich den Gleichmann'schen Versuch und fand für ein von mir in schneeweissen glänzenden Nadeln aus Alcohol erhaltenes Präparat den Schmelzpunkt constant bei 157—58°, welcher demnach der richtige ist. Das Sulfid lässt sich unter geringer Zersetzung

[1]) Diese Abhandlung Seite 13.

[2]) Berl. Ber. XV, 803.

destilliren und siedet über 360°. Versucht man es mit einem Gemisch von rauch. Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zu nitriren, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, und es entstehen 2 Nitroderivate des Oxydes[1]).

VI.

Triphenylphosphinselenid

$(C_6H_5)_3PSe$.

Diese Verbindung wird durch Erhitzen von gepulvertem Selen (1 Theil) mit Triphenylphosphin (3 Theile) erhalten. Man erhitzt zweckmässig nur so lange, bis die gelbgrüne Flüssigkeit sich zu bräunen anfängt, weil bei längerer Einwirkung wieder Selen in rothen Flocken ausgeschieden wird. Nach dem Erkalten bildet das Reactionsproduct eine feste krystallinische Masse, welche zuerst verrieben, mit Aether abgewaschen (um überschüss. $(C_6H_5)_3P$ zu entfernen) und dann in Schwefelkohlenstoff gelöst wurde. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs schied die Verbindung sich aus und wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Alcohol in langen weissen Nadeln von lebhaftem Seidenglanz rein erhalten. Sollte bei der Bereitung die alcoholische Lösung röthlich sein (was bei zu langer Einwirkung des Selens auf $(C_6H_5)_3P$ stets der Fall ist), so kann man sie durch Zusatz von etwas Cyankalium leicht entfärben. Das Selenid schmilzt bei 183–84°. Es löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, heissem Eisessig, weniger in kochendem Alcohol oder Aether, schwer in kaltem Alcohol und wenig in Petroleumäther. Eine Selenbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass die in einem Cylinderglase befindliche Substanz mit Wasser und überschüssigem Brom ungefähr 10 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, und die Flüssigkeit dann mit Ammoniak übersättigt wurde. Dabei entsteht einerseits aus dem Selenid anfänglich Bromid und aus diesem das kaum lösliche Hydroxyd, während anderseits Selen als selenigsaures und selensaures Ammon in Lösung geht. Letztere wurde

[1]) Diese Abhandlung Seite 52.

abfiltrirt, mit 3 g Kochsalz (bekanntlich verflüchtigt sich selenige Säure allein etwas mit Wasserdämpfen) und überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzt und ungefähr auf die Hälfte eingedampft, um sicher eine Lösung zu erhalten, die alles Selen als selenige Säure enthielt. Auf Zusatz von schwefeliger Säure fiel alsdann Selen als rother, durch längeres Kochen schwarz und compact werdender Niederschlag aus. Derselbe wurde auf einem bei 100° getrockneten und vorher gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen.

0.5766 g Substanz gaben 0.1313 Selen.

Berechnet auf $(C_6H_5)_3PSe$:		Gefunden:
Selen = 23.16	%	22.79.

VII.

Additionsproducte des Triphenylphosphins mit Alkyljodiden.

Mit Alkyljodiden vereinigt sich Triphenylphosphin leicht zu gut krystallisirenden Verbindungen, welche durch einfaches Erhitzen beider Ausgangskörper im Reagensglas oder im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhalten werden. Die Ausbeute kommt der quantitativ berechneten nahe. An der Luft färben sich diese Additionsproducte gelblich, sind durch einen intensiv bitteren Geschmack ausgezeichnet und in Alcohol leicht, in Wasser schwieriger, in Aether so gut wie gar nicht löslich. Mit Hülfe des letzteren kann man sie daher reinigen. Sie schmelzen sämmtlich unter heissem Wasser und werden von kochendem Wasser verhältnissmässig leicht aufgenommen; doch nimmt die Löslichkeit in kaltem Wasser mit steigendem Moleculargewicht ab. Das Jod lässt sich in ihnen durch directes Ausfällen mit Silbernitrat aus kochender, wässeriger, eventuell mit Alcohol versetzter Lösung bestimmen. Jedoch muss man das erhaltene Jodsilber nicht nur mit heissem Wasser, sondern auch mit

kochendem Alcohol und Aether auswaschen. Eine gewisse Regelmässigkeit der Schmelzpunkte bei gleichmässig steigendem Molekulargewicht ist nicht vorhanden. Doch ist bemerkenswerth, dass die Verbindungen mit Radicalen von ungerader Zahl der C Atome höher schmelzen als die mit gerader Zahl, diese Stoffe sich also gerade umgekehrt verhalten wie die Säuren der Ameisen- und Oxalsäurereihe.

Triphenylmethylphosphoniumjodid

$$(C_6H_5)_3P<^{J}_{CH_3}.$$

Das Anfangsglied dieser Jodide wurde schon von Gleichmann[1]) dargestellt und beschrieben, derselbe hat aber den Schmelzpunkt (165—66°) bedeutend zu niedrig angegeben. Da ihm nur geringe Mengen Triphenylphosphin zur Verfügung standen, so konnte er die Verbindung nicht genügend untersuchen. Es wird nämlich der Schmelzpunkt dieser Jodide durch kleine, auf die Analyse keinen wesentlichen Einfluss habende, Verunreinigungen [von $(C_6H_5)_3P$] unter Umständen nicht unerheblich herabgedrückt. Das von mir ohne Aetherzusatz durch vorsichtiges Erwärmen von Triphenylphosphin mit Jodmethyl dargestellte Additionsprodukt zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser constant den Schmelzpunkt 182—83°.

Triphenylaethylphosphoniumjodid

$$(C_6H_5)_3P<^{J}_{C_2H_5}.$$

Durch Kochen von Triphenylphosphin mit überschüssigem Jodaethyl scheidet sich diese Verbindung nach kurzer Zeit in weissen Kryställchen oder aber häufiger als gelbes dickes Oel aus, welches durch Aether rasch in ein weisses Krystallpulver übergeht. Dasselbe, wiederholt mit Aether ausgewaschen, krystallisirt aus wasserhaltigem Alcohol in breiten, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 164—165° [2]).

---

[1]) Berl. Ber. XV, 803.

[2]) Gleichmann, welcher diese Verbindung kurz erwähnt, aber nicht analysirt hat, giebt als Schmelzpunkt 152° an.

0.3408 g der lufttrockenen Substanz gaben 0.1849 g Ag J.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{J}_{C_2H_5}$	Gefunden:
J :	30.38 %	30.11.

Triphenylpropylphosphoniumjodid

$(C_6H_5)_3P<^{J}_{CH_2\ CH_2-CH_3}$.

Normales Propyljodid (Siedepunkt 102°) vereinigt sich mit Triphenylphosphin bei einfachem Kochen nicht mehr, leicht jedoch im zugeschmolzenen Rohre nach ca. 5—6stündigem Erhitzen auf 100°, wobei das Jodid sich in langen Nadeln ausscheidet. Ueberschüssiges Propyljodid und etwaiges unverändertes Triphenylphosphin entfernt man mit Aether. Die Verbindung wird aus heissem Wasser in Nadeln, aus Alcohol in prachtvollen, farblosen, das Licht stark brechenden Krystallen des monosymmetrischen Systems erhalten, welche Herr Prof. Dr. Arzruni die Güte hatte zu messen.

Derselbe machte mir darüber folgende Angaben: Krystallsystem — monosymmetrisch. Die Krystalle sind zum Theil von ansehnlicher Grösse. Sie sind durchweg scharfkantig, farblos, vollkommen durchsichtig, stark glänzend und stark lichtbrechend. Ihr Habitus ist dicktafelartig. Häufig sind sie verzerrt und ihre Flächen dann nicht vollzählig. Beobachtet wurden die Gestalten:

(110), (100), (111), (101), ($\bar{1}11$), (021)

deren gemessene und berechnete Neigungen folgende sind:

	Gemessen [1]):	Berechnet:
⌈110 . $1\bar{1}0$	*120° 53′	—
⌊110 . 100	60° 26′	60° 26½′
⌈$11\bar{1}$. 100	80° 37′	80° 46′
100 . $1\bar{1}1$	56° 24′	56° 18′
⌊$\bar{1}1\bar{1}$. $11\bar{1}$	42° 57½′	42° 56′

[1]) Vergl. S. 10, Anmerk. 1. Die durch Klammer ⌈ verbundenen Werthe gehören allemal derselben Zone an.

	Gemessen:	Berechnet:
$11\bar{1} \,.\, 1\bar{1}\bar{1}$	*92° 22½′	—
$1\bar{1}\bar{1} \,.\, 110$	123° 9′	123° 41′
$110 \,.\, 021$	31° 48½′	31° 14½′
$021 \,.\, \bar{1}11$	25° 3½′	25° 3½′
$11\bar{1} \,.\, \bar{1}0\bar{1}$	68° 27′	68° 19½′
$110 \,.\, 101$	69° 45½′	69° 50′
$101 \,.\, 111$	37° 26′	37° 28′
$100 \,.\, 101$	45° 32′	45° 39½′
$11\bar{1} \,.\, 110$	*45° 1′	—
$110 \,.\, 111$	36° 38½′	36° 36′
$111 \,.\, \bar{1}11$	98° 20′	98° 23′.

Hieraus ergiebt sich als Axenverhältniss und Axenschiefe:

$$a : b : c = 1{,}87973 : 1 : 1{,}07168$$
$$\beta = 69° 43½′.$$

Die Ebene der optischen Axen ist parallel der Symmetrieebene. Durch (101) ist eine Axe fast in der Mitte des Gesichtsfeldes des Polarisationsinstrumentes, übrigens mit deutlicher Neigung nach hinten, sichtbar. Die geneigte Dispersion ist ausserordentlich stark, so dass der innerste Ring auffallend grell grün innen und violett aussen gefärbt ist, während nach hinten ebenso intensives Orangeroth herrscht.

Schmelzpunkt 201.5°.

0.6208 g Substanz gaben 0.3357 g Ag J.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P{<}^{J}_{C_3H_7}$:		Gefunden:
J:	29.40	%	29.26.

Triphenylisopropylphosphoniumjodid

$$(C_6H_5)_3P{<}^{J}_{CH{<}^{CH_3}_{CH_3}} + 2\,H_2O.$$

Die Darstellung der Isopropylverbindung wird ganz in derselben Weise wie die des Normal-Propyladditionsproductes durch

Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre unter Anwendung von Isopropyljodid (Siedepunkt 88—89°) ausgeführt.

Sonderbarer Weise krystallisirt dieser Körper mit zwei Molekeln Wasser, während alle übrigen hierher gehörigen Jodide wasserfrei sind.

I. 0.7875 g Substanz, aus heissem Wasser in Nadeln erhalten, nahmen bei 100—110° 0.0599 g ab.

II. 0.6816 g verloren bei 100—110° 0.0526 g.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I	II
$2\,H_2O$:	7.69	%	7.61	7.71.

Ueber concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator findet ebenfalls Wasserverlust statt. Aus Alcohol scheidet sich das Jodid in sechsseitigen, farblosen oder etwas gelblichen Prismen, welche beim Liegen an der Luft trübe werden, aus. Wahrscheinlich enthalten dieselben auch 2 Mol. Wasser, doch fielen alle Bestimmungen zu hoch aus. Ich habe gefunden:

Abnahme	I.	II.	III.	IV.	V.
bei 100—110°: % =	8.25	8.07	8.19	8.18	8.75.

Wenn die Verbindung mit 1 Mol. Alcohol krystallisirte, so müsste die Abnahme 9.62 % betragen.

Das Triphenylisopropylphosphoniumjodid schmilzt bei 191°.

0.3874 g der bei 100—110° getrockneten Substanz gaben 0.2102 AgJ.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P{<}^{J}_{C_3H_7}$:		Gefunden:
J:	29.40	%	29.32.

Aus den Mittheilungen, welche mir Herr Prof. Dr. Arzruni bezüglich der Krystalle dieser Verbindung machte, entnehme ich Folgendes:

„Opake dicktafelartige, flächenarme Krystalle, die aller Wahrscheinlichkeit nach dem rhombischen System angehören. Mit Bestimmtheit lässt sich dieses jedoch nicht feststellen, da ein Flächenpaar, dessen Neigung zur Tafelfläche entscheidend sein würde, so sehr gerundet ist, dass die gewonnenen Werthe ausserordentlich weit auseinander gehen. Anderseits ist die Un-

durchsichtigkeit (in Folge Wasserverlustes) der Substanz hinderlich, um das Krystallsystem auf optischem Wege zu bestimmen. Indess scheinen die Beobachtungen an einigen durchscheinenden Stellen ebenfalls für die rhombische Symmetrie zu sprechen.

Beobachtet wurde: $110 . 1\bar{1}0 = 52^0\ 56'$

$110 . 010 = 63^0\ 32'$ (ber.: $63^0\ 32'$).

Die Messungen zu (001) schwanken um mehrere Grade. Ein vollständiges Axenverhältniss lässt sich nicht berechnen aus Mangel einer gegen die Verticalaxe geneigten Form. Der Prismenwinkel liefert nur:

$$a : b = 0{,}49787 : 1.$$

Triphenylisobutylphosphoniumjodid

$$(C_6H_5)_3P{<}^{J}_{CH_2-CH{<}^{CH_3}_{CH_3}}.$$

Triphenylphosphin verbindet sich mit Isobutyljodid (Siedepunkt 119—120°) im zugeschmolzenen Rohre bei 100° langsamer als mit den Propyljodiden, so dass man bei der Darstellung des Jodides besser eine Temperatur von 120—130° anwendet. Nach der Einwirkung findet man es im erkalteten Rohre als nadelförmige Krystalle, welche sich durch Behandlung mit Aether und Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht reinigen lassen. Die in glänzenden Blättchen oder Nadeln krystallisirte Verbindung schmilzt bei 176—177°, ist in Alcohol sehr leicht löslich und daher schwierig aus letzterem krystallisirbar.

0.5282 g Substanz gaben 0.2763 AgJ.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P{<}^{J}_{C_4H_9}$:		Gefunden:
J :	28.47	%	28.27.

Triphenylisoamylphosphoniumjodid

$$(C_6H_5)_3P{<}^{J}_{CH_2-CH_2-CH{<}^{CH_3}_{CH_3}}.$$

Der höhere Siedepunkt des Isoamyljodids (146°) gestattet wieder dessen directe Vereinigung mit Triphenylphosphin unter gewöhnlichem Athmosphärendruck durch einfaches Erhitzen der

Componenten, wobei das Jodid sich als gelbes, dickes, krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet. Es bildet sich auch leicht durch Erhitzen beider Componenten auf 100° im zugeschmolzenen Rohre. Mit Aether gereinigt krystallisirt es aus Alcohol, dem etwas Wasser zugesetzt ist, in farblosen Prismen, die bei 174° schmelzen.

0.8772 g getrocknete Substanz gaben 0.4458 AgJ.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{J}_{C_5H_{11}}$:		Gefunden:
J:	27.61	%	27.58.

VIII.

Triphenylmethylphosphoniumchlorid

$$(C_6H_5)_3P<^{Cl}_{CH_3} + H_2O.$$

An obige besprochene Alkyljodidadditionsproducte schliesst sich das Chlormethyltriphenylphosphin eng an. Ich erhielt es durch Kochen einer wässerigen Lösung von Triphenylmethylphosphoniumjodid mit frisch gefälltem Chlorsilber, bis sich in der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisen liess.

Durch Eindampfen der von Jodsilber befreiten Lösung auf dem Wasserbade hinterblieb das Chlorid als weisse krystallinische Masse, welche in Wasser, Alcohol, Chloroform äusserst leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, Benzol oder Petroleumäther ist.

0.3195 g bei 100—110° getrocknete Substanz gaben 0.1465 AgCl.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{Cl}_{CH_3}$:		Gefunden:
Cl:	11.36	%	11.33.

Das Chlorid krystallisirt mit 1 Molekel H_2O.

0.5462 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz nahmen bei 100—110° 0.0296 g an Gewicht ab.

	Berechnet:		Gefunden:
1 H_2O:	5.45	%	5.42.

Um zu untersuchen, ob die aus Wasser undeutlich krystallisirende Substanz nicht schon über Schwefelsäure Krystallwasser verliert, wurden 1.5218 g derselben ungefähr 10—14 Tage an der Luft liegen gelassen, wo sie 0.004 g Feuchtigkeit anzogen, welche im Exsiccator über Schwefelsäure wieder verloren gingen. Eine weitere Gewichtsverminderung (über SO_4H_2) war auch nach 10 Tagen nicht bemerkbar. 0.4675 g von dieser getrockneten Substanz nahmen dann bei 100—110° 0.0255 g an Gewicht ab = 5.45 % H_2O. Der Schmelzpunkt des Chlorides liegt zwischen 212—13°. Aus Alcohol krystallisirt es wegen grosser Löslichkeit in undeutlichen Prismen. Seine Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag von

Triphenylmethylphosphoniumplatinchlorid

$$\left[(C_6H_5)_3P{<}^{Cl}_{CH_3}\right]_2PtCl_4,$$

welches aus Wasser oder Alcohol in langen, gelbrothen Nadeln krystallisirt und unter theilweiser Zersetzung bei 237—38° schmilzt. Behufs Ermittelung des Platingehaltes glühte ich die abgewogene Menge Substanz mit Soda und Salpeter im Platintiegel und zog die erkaltete Schmelze mit H_2O aus. Das rückständige Platin wurde hierauf auf einem Filter gesammelt, anfangs mit reinem, dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und bis zum constanten Gewicht im Tiegel geglüht.

0.5293 g Substanz gaben 0.1065 g Platin.

Berechnet:		Gefunden:
Pt = 20.46	%	20.12.

Es gelang mir nicht, das Triphenylmethylphosphoniumchlorid durch Erhitzen mit rauch. Salpetersäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohre zu nitriren. Durch die Salpetersäure war das Nitrat $(C_6H_5)_3P{<}^{NO_3}_{CH_3}$ gebildet worden, welches, mit conc. Salzsäure abgeraucht, auf Zusatz von Platinchlorid wieder jenes oben erwähnte Doppelsalz lieferte.

IX.

Diphenylalkylphosphinoxyde.

Ausgehend von der Ansicht, dass das Jod der besprochenen Alkyljodidadditionsproducte leicht durch die Hydroxylgruppe ersetzbar sei, wodurch Phosphoniumbasen entstehen würden, liess ich frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd auf die Phosphoniumjodide einwirken. Statt der erwarteten Basen erhielt ich jedoch Diphenylalkyloxyde, indem jene allerdings anfangs gebildet werden, aber schon in der Kälte, leichter in der Wärme, eine Molekel Benzol abspalten, nach der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_3P<^{J}_{CH_3} + Ag_2O + H_2O = 2AgJ + 2(C_6H_5)_3P<^{OH}_{CH_3};$$

$$(C_6H_5)_3P<^{OH}_{CH_3} = (C_6H_5)_2CH_3PO + C_6H_6.$$

Das auftretende Benzol wurde bei der Reaction in einem Reagensglase aufgefangen, mit etwas Chlorcalcium getrocknet und als solches an seinem Siedepunkte von 80°, wie durch die Bildung von Nitrobenzol vermittelst rauch. Salpetersäure erkannt und nachgewiesen. Es folgert aus diesem Verhalten die interessante Thatsache, dass in den Phosphoniumjodiden (und -Basen) der Alkylrest fester mit dem Phosphor verbunden ist als der Phenylrest. Diese Oxyde kann man ebenfalls durch Kochen der Jodide mit concentrirter Natronlauge erhalten. Dagegen spaltet sich eine ähnliche Stickstoffverbindung, das Trimethylphenylammoniumjodid $(C_6H_5)N(CH_3)_3J$, mit Natronlauge in Jodnatrium, Dimethylanilin und Methylalcohol durch anhaltendes Kochen, wie Ad. Claus und P. Rautenberg nachgewiesen haben[1]). Die Oxyde selbst sind geruchlos. Bei ihrer Bildung treten jedoch harzige Nebenproducte von eigenthümlichem, an Pfeffermünzöl oder Chloralhydrat erinnernden, Geruch auf. In Alcohol, Chloroform, Benzol sind sie leicht, in Aether weniger, doch vollkommen, in Petroleumäther nicht löslich. Bei genügender Reinheit lassen sie sich über 360° unzersetzt destilliren. Analysen von nicht ganz reinen Oxyden geben stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt.

[1]) Berl. Ber. XIV, 620.

Diphenylmethylphosphinoxyd

$(C_6H_5)_2CH_3PO$.

Behandelt man eine wässerige Lösung von Triphenylmethylphosphoniumjodid oder -Chlorid mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd, so tritt schon in der Kälte der Geruch nach Benzol auf. Die Zersetzung wird durch Kochen beschleunigt, welches so lange fortgesetzt wird, bis eine abfiltrirte Probe mit salpetersaurem Silber keine Trübung von Jod- oder Chlorsilber mehr zeigt. Die Flüssigkeit wird dann abfiltrirt und auf dem Wasserbade vollständig eingedampft, wobei das Oxyd als Oel zurückbleibt und beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Dieselbe wird mit heissem Benzol ausgezogen, welches harzige Verunreinigungen ungelöst lässt. Nach Abdestilliren des Benzols erhält man das Oxyd durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether in prismatischen Krystallen, welche, wie auch das destillirte Oxyd, bei 110—111° schmelzen.

0.2749 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.7294 g CO_2 und 0.1521 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_2CH_3PO$:		Gefunden:
C:	72.22	%	72.36
H:	6.02	%	6.15.

Das diesem Oxyd entsprechende Diphenylmethylphosphin wurde von Michaelis und Link[1]) dargestellt und bildet eine farblose, ölige, durchdringend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 284°.

Diphenylaethylphosphinoxyd

$(C_6H_5)_2C_2H_5PO$.

In analoger Weise wie das Methyloxyd erhält man durch Kochen einer wässerigen Lösung von Triphenylaethylphosphoniumjodid (5 Theile) mit Silberoxyd (1.6 Theile), bis kein Jod in derselben mehr nachweisbar ist, das Aethyloxyd. Es scheidet sich beim Eindampfen des wässerigen Filtrats ölig, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrend, aus und wird durch Auflösen in

[1]) Ann. 207, 210.

heissem Benzol von harzigen Nebenproducten getrennt. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether bekommt man das Oxyd rein in farblosen glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 121°.

0.2287 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.6134 g CO_2 und 0.1345 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_2C_3H_5PO$:		Gefunden:
C:	73.04	%	73.11
H:	6.52	%	6.53.

A. Michaelis und Link[1]) stellten das entsprechende Diphenylaethylphosphin ebenfalls dar, eine farblose, bei 293° siedende Flüssigkeit von intensivem Geruch[2]).

Diphenylisoamylphosphinoxyd

$(C_6H_5)_2C_5H_{11}PO$.

Seine Darstellung ist dieselbe wie die der beiden vorigen Oxyde. Auf 4.5 Theile Isoamyljodid kommen 1.5 Theile Silberoxyd. Es ist zweckmässig, die Umsetzung in alcoholischer Lösung auszuführen, weil das gebildete Oxyd in Wasser sehr schwer löslich ist. Von anhängenden Verunreinigungen befreit man es ebenfalls durch Lösen in Benzol und Aether. Das analysirte Oxyd wurde ausserdem noch aus viel kochendem Wasser, aus welchem es sich beim Erkalten in kleinen weissen, sternförmig gruppirten, Nadeln abscheidet, umkrystallisirt.

0.2441 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.6744 g CO_2 und 0.1709 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_2C_5H_{11}PO$:		Gefunden:
C:	75.00	%	75.33
H:	7.72	%	7.78.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 96—97°.

[1]) Ann. 207, 210.

[2]) Wegen Mangels an Ausgangsmaterial konnte ich das Butyloxyd, wie die beiden Propyloxyde nicht mehr darstellen.

X.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix}$$

und dessen Derivate.

Benzylchlorid addirt sich leicht zu Triphenylphosphin unter Bildung eines aus Wasser schön krystallisirenden Körpers. In diesem Chlorid ist das Chlor durch andere Halogene wie durch Säurereste leicht ersetzbar. Man gelangt so zu einer Reihe, durch ihr Krystallisationsvermögen ausgezeichneter Verbindungen, welche ich im Folgenden näher besprechen werde. Es kommt diesen Additionsprodukten die allgemeine Eigenschaft zu, durch Kochen mit Natronlauge in ein entsprechendes Natriumsalz, Toluol und Triphenylphosphinoxyd, zu zerfallen; z. B.:

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\Cl\end{matrix} + NaOH = NaCl + C_6H_5.CH_3 + (C_6H_5)_3PO.$$

Hier ist also der Benzylrest leichter abspaltbar als der Phenylrest. Das bei verschiedenen derartigen Zersetzungen erhaltene Triphenylphosphinoxyd zeigte, aus Alcohol und Wasser umkrystallisirt, den richtigen Schmelzpunkt 153—54°; das abdestillirte, mit Chlorcalcium getrocknete Toluol den Siedepunkt 110°. Sämmtliche Verbindungen haben einen intensiv bitteren Geschmack.

An dieser Stelle will ich erwähnen, dass Chlorbenzol, mit Triphenylphosphin im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, selbst bei hohen Temperaturen, wie 250°, ohne Einwirkung ist.

Triphenylbenzylphosphoniumchlorid

$$(C_6H_5)_3P<\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\Cl\end{matrix} + H_2O.$$

Erwärmt man Triphenylphosphin mit Benzylchlorid, so löst sich ersteres anfangs klar auf; bei weiterem Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich plötzlich und bei grösseren Mengen unter heftiger Reaction das Additionsprodukt in

kleinen, weissen Krystallen aus, welche häufig die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarren machen. Das Chlorid wird durch Auswaschen mit Aether, worin es unlöslich ist, sofort rein erhalten.

0.5049 g Substanz gaben mit salpetersaurem Silber 0.1859 AgCl.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{Cl}$:		Gefunden:
Cl:	9.11	%	9.09.

In Alcohol wie in Wasser ist die Verbindung leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in rhombischen, an der Luft verwitternden, Krystallen, welche eine Molekel Wasser enthalten, aus. Die Bestimmungen fielen im Allgemeinen etwas zu niedrig aus.

0.5998 g der schnell getrockneten Substanz nahmen bei 100—130° 0.0251 g ab.

	Berechnet:		Gefunden:
$1\,H_2O$:	4.42	%	4.18.

Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, nämlich zwischen 287—88° und wurde im Paraffinbade bestimmt. Es ist nöthig, das Capillarröhrchen mit der zu schmelzenden Substanz erst bei ziemlich hohen Temperaturen in das Paraffinbad zu tauchen, weil der Körper durch langsames Erhitzen sich bräunt und unter Zersetzung niedriger schmilzt. Das eben Gesagte bezieht sich auch auf die folgenden hoch schmelzenden Verbindungen.

Triphenylbenzylphosphoniumbromid

$(C_6H_5)_3P<^{CH_2\,.\,C_6H_5}_{Br.}$

Aus einer concentrirten wässerigen Lösung des Triphenylbenzylphosphoniumchlorids scheidet sich das Bromid auf Zusatz von concentrirter Bromkaliumlösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Es ist in Wasser bedeutend schwerer als das Chlorid, jedoch immer noch in ziemlicher Menge löslich, und kann man daher aus der Mutterlauge noch solches durch Eindampfen erhalten. In Alcohol löst es sich leicht und scheidet

sich beim Verdunsten in prismatischen Krystallen aus. Schmelzpunkt 274—75°.

0.4926 g der aus Alcohol krystallisirten Substanz gaben 0.2104 g AgBr.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{Br}$:		Gefunden:
Br:	18.47	%	18.17.

Triphenylbenzylphosphoniumjodid

$$(C_6H_5)_3P<^{CH_2}_{J} \cdot C_6H_5.$$

Diese Verbindung ist nur noch wenig in Wasser löslich und wird aus dem Chlorid durch Fällung mit Jodkalium in wässeriger Lösung dargestellt. Sie krystallisirt aus Alcohol in farblosen Prismen, welche an der Luft leicht etwas gelblich werden und bei 253° schmelzen.

0.3453 g Substanz gaben, in Wasser und Alcohol gelöst, mit $AgNO_3$ 0.169 AgJ.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{J}$:		Gefunden:
J:	26.45	%	26.44.

Triphenylbenzylphosphoniumnitrat

$$(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{NO_3}.$$

Freie Salpetersäure wie salpetersaure Salze fällen aus dem Chlorid in wässeriger Lösung das Nitrat, welches sonderbarer Weise in salpetersäurehaltigem Wasser schwieriger löslich ist als in reinem. Versetzt man daher die wässerige Lösung des Nitrats mit Salpetersäure, so entsteht ein weisser Niederschlag. In 304.27 Theilen Wasser von 15° löst sich ein (1) Theil Nitrat. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure bringen keine weitere Fällung hervor. Aus heissem Wasser krystallisirt das Nitrat in langen weissen Nadeln, aus Alcohol mit Zusatz von etwas Wasser in farblosen, glänzenden Prismen. Es schmilzt unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 203°, während durch längeres Erhitzen auf 190—200° Zersetzung und folglich früheres Schmelzen stattfindet.

Eine Elementaranalyse von 0.2738 g Substanz gab 0.728 CO_2 und 0.1331 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{NO_3}$		Gefunden:
C:	72.29	%	72.51
H:	5.30	%	5.40.

Triphenylbenzylphosphoniumpicrat

$$(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{OC_6H_2(NO_2)_3}.$$

Picrinsäure bringt sogleich in wässeriger Triphenylbenzylphosphoniumchloridlösung einen orangegelben Niederschlag hervor, welcher gut ausgewaschen und getrocknet wird. Derselbe entspricht der Formel eines Picrats und krystallisirt aus kochendem Eisessig in langen, goldgelben Nadeln.

0.2678 g krystallisirte Substanz, über conc. Schwefelsäure und gelöschtem Kalk getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0.6316 g CO_2 und 0.1032 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{OC_6H_2(NO_2)_3}$:		Gefunden:
C:	64.03	%	64.32
H:	4.13	%	4.28.

Schmelzpunkt 148°. In Wasser und Alcohol ist die Verbindung kaum löslich.

Triphenylbenzylphosphoniumbichromat

$$(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{Cr_2O_7}$$
$$(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}.$$

Das Bichromat wird durch Versetzen einer wässerigen Chloridlösung mit doppeltchromsaurem Kalium (oder Chromsäure) als gelbrother Niederschlag erhalten. Neutrales chromsaures Kalium bewirkt keine Fällung.

Eine Verbrennung von 0.2492 g des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages gab 0.592 g CO_2 und 0.1082 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}_{Cr_2O_7}$ $(C_6H_5)_3P<^{CH_2C_6H_5}$:		Gefunden:
C:	65.00	%	64.79
H:	4.77	%	4.82.

Aus heissem Eisessig krystallisirt das Bichromat in rothen Nadeln, welche sich an der Luft bräunen. In Wasser ist es nicht, in Alcohol wenig löslich und zersetzt sich beim Kochen mit letzterem unter Bildung von grünem Chromoxydhydrat. Ein Schmelzpunkt ist nicht bestimmbar; auf 172—74° im Capillarröhrchen erhitzt, schwärzt sich die Substanz und entwickelt weisse Dämpfe. Zugleich tritt Geruch nach Benzaldehyd auf, verbunden mit Bildung eines destillirbaren krystallinischen Stoffes (vielleicht $(C_6H_5)_3PO$).

Triphenylbenzylphosphoniumsulfocyanat

$$(C_6H_5)_3P\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\SCN.\end{matrix}$$

Durch Rhodankalium wird aus der Chloridlösung das Sulfocyanat als weisser krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Derselbe ist leicht in Alcohol, schwierig in heissem Wasser löslich, aus diesem in langen Nadeln, aus jenem in glänzenden, farblosen Prismen krystallisirbar. Schmelzpunkt 189°.

0.5667 g Substanz gaben 17.3 ccm N bei 17.5° und 757 mm Barometerstand.

	Berechnet auf $(C_6H_5)_3P\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\SCN\end{matrix}$:		Gefunden:
N:	3.40	%	3.53.

XI.

Trinitrotriphenylphosphinoxyde [1]).

Wie schon erwähnt, entsteht aus dem Triphenylphosphin durch rauchende Salpetersäure nur das Nitrat [2]). Die Einführung von Nitrogruppen in den Benzolkern gelingt bloss bei Anwendung von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, wobei gleichzeitig eine Oxydation des Triphenylphosphins stattfindet. Daher ist es vortheilhafter, das Oxyd resp. Hydroxyd direct zu nitriren. Wie es fast immer beim

[1]) Berl. Ber. XVII, 922.

[2]) Diese Abhandlg. S. 14.

Nitriren von einfach substituirten Benzolen der Fall ist, so bekommt man auch hier zwei isomere Nitroderivate, welche, ebenfalls nach der allgemeinen Regel, wahrscheinlich den Para- und Orthoverbindungen zuzurechnen sind. Und zwar dürfte die NO_2-Gruppe bei dem einen, in reichlicher Menge entstehenden, krystallisirbaren, hoch schmelzenden nitrirten Phosphinoxyd in der Para-, bei dem anderen harzigen und niedrig schmelzenden in der Orthostellung zum Phosphor sich befinden. Diese Vermuthung gewinnt an Wahrscheinlichkeit (wenigstens für die vermeintliche Paraverbindung) durch die leichte Bildung eines krystallisirbaren Triparatrinitrotriphenylphosphorsäureesters (M. Rapp[1]) $PO(OC_6H_4NO_2)_3$, welcher durch Nitriren von Triphenylphosphorsäureester ausschliesslich entsteht und sich von dem Trinitrotriphenylphosphinoxyd durch drei Sauerstoffatome mehr unterscheidet. Rapp hat den Ester auch synthetisch aus $POCl_3$ und Paranitrophenolkalium erhalten. Vielleicht kann man dementsprechend durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Paranitrochlorbenzol und Phosphorchlorür ein Paranitrophenylphosphin und, da dasselbe sich ohne Zweifel leicht oxydiren lassen wird, das $(C_6H_4NO_2)_3PO$[2]) darstellen. Letzteres müsste dann mit dem von mir aufgefundenen Trinitrotriphenylphosphinoxyd identisch sein, vorausgesetzt natürlich, dass hier wirklich eine Paraverbindung vorläge. Auch im verneinenden Falle dürfte sich immerhin auf dem angedeuteten Wege die Stellung der NO_2-Gruppen zum Phosphor ermitteln lassen.

Trinitrotriphenylphosphinoxyd [3])

$(C_6H_4NO_2)_3PO$.

Schmelzpunkt 242°.

Trägt man 5 Theile Triphenylphosphinhydroxyd[4]) allmählich in ein kühl gehaltenes Gemisch von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 25 Theilen concentrirter Schwefelsäure mit der

[1]) Ann. 224, 163.

[2]) Diese Abhandlg. S. 33.

[3]) Berl. Ber. XVII, 922.

[4]) Das von mir verwandte Hydroxyd war aus dem Bromid durch Zersetzung mit Natronlauge erhalten worden, cf. S. 13.

Vorsicht ein, dass die Temperatur 15—20° nicht übersteigt, und giesst dann die erhaltene Lösung unter fortwährendem Umrühren in viel kaltes Wasser, so scheidet sich ein citronengelber Körper in reichlicher Menge ab. Derselbe besteht aus einem Gemenge zweier Nitroderivate, deren verschiedene Löslichkeit in Alcohol vortheilhaft zu ihrer Trennung benutzt werden kann. Man extrahirt deshalb den gut mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag so lange mit kochendem Alcohol, bis letzterer nur noch schwach gelblich gefärbt abläuft. Der Alcohol nimmt das eine Nitrophosphinoxyd, welches von intensiv gelber Farbe und harziger Beschaffenheit ist, auf, während das andere, vorwiegend gebildete, in Gestalt eines gelblich weissen, krystallinischen Pulvers zurückbleibt. Die Ausbeute an diesem letzteren nitrirten Phosphinoxyd beträgt 85—90 % der theoretischen. Dasselbe wird durch Auflösen in siedendem Eisessig und Versetzen der Lösung mit dem ungefähr vierfachen Volumen Alcohol in gelblichen, länglichen Blättchen erhalten, die durch wenig, zur Lösung ungenügenden Eisessig, oder durch wiederholtes Umkrystallisiren aus diesem, mit oder ohne Alcoholzusatz, fast weiss werden und der Formel eines Trinitrotriphenylphosphinoxydes entsprechen.

0.3095 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5931 CO_2 und 0.0858 g H_2O.
0.3527 g Substanz gaben bei 15° und 754 mm Barometerstand 30.25 ccm N.
0.5432 g Substanz gaben 0.1423 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet auf $(C_6H_4NO_2)_3PO$:		Gefunden:
C:	52.30	%	52.21
H:	2.90	%	3.06
N:	10.17	%	10.00
P:	7.50	%	7.31.

Um den Phosphor zu bestimmen, erhitzte ich die Substanz mit einem Gemisch von Salpeter und trockenem kohlensauren Natron (KNO_3 = 1 Th.; Na_2CO_3 = 5 Th.) vorsichtig in einem Platintiegel, bis alles geschmolzen war und löste die erkaltete Schmelze in Wasser auf. Nach Uebersättigen mit Salzsäure und Erwärmen, um gelöste CO_2 und salpetrige Säure zu verjagen, wurde aus der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung die gebildete

Phosphorsäure mit Magnesiumgemisch gefällt und auf bekannte Weise bestimmt. Von kaltem Eisessig wird der Körper schwer, leichter von heissem aufgenommen; allen anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln gegenüber verhält er sich dagegen sehr indifferent. Mit Natronlauge gekocht wird er nicht verändert. Er schmilzt bei 242° und verpufft bei höherer Temperatur. Wenn auch in reinem Zustande farblos, so ist die Verbindung doch gewöhnlich durch geringe Spuren des in Alcohol löslichen isomeren Derivates, welche sich schwierig entfernen lassen, etwas gelblich gefärbt.

Isomeres Trinitrotriphenylphosphinoxyd

$(C_6H_4NO_2)_3PO$.

Schmelzpunkt 66—68°.

Jene eben angeführte, beim Nitriren des Triphenylphosphinoxydhydrates sich bildende, in Alcohol leicht lösliche Substanz ist ohne Zweifel ein isomeres Trinitroprodukt. Dasselbe konnte seiner harzigen Natur wegen nicht rein dargestellt werden, und gaben die Analysen nur annähernd richtige Zahlen. Ich erhielt es durch Eindampfen der alcoholischen Flüssigkeiten auf dem Wasserbade, nachdem der meiste Alcohol vorher abdestillirt war, als braungelbes Harz. Durch wiederholtes Auflösen in Chloroform lies es sich von anhängendem krystallisirbarem Nitrophosphinoxyd befreien. So gereinigt, wurde es nochmals in Chloroform gelöst, die Lösung mit dem 10—15fachen Volumen Alcohol versetzt und erwärmt, bis sie klar geworden war. Nach 12stündigem Stehen hatte sich ein dunkles Harz am Boden des Gefässes abgesetzt, welches entfernt wurde. Aus der Lösung selbst bekam ich dann die Verbindung durch Eindampfen als braungelbe, durchsichtige, beim Erkalten fest werdende, colophoniumähnliche Masse, welche zerrieben ein orangegelbes Pulver gab.

0.2975 g über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben bei 23° und 752 mm Barometerstand 25.2 ccm N.

0.2195 g über H_2SO_4 getrocknete Substanz gaben verbrannt 0.4324 g CO_2 und 0.0568 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_4NO_2)_3PO$:		Gefunden:
C:	52.30	%	53.72
H:	2.90	%	2.87
N:	10.17	%	9.48.

Der Schmelzpunkt liegt ungefähr zwischen 66—68°. In Eisessig ist diese isomere Nitroverbindung ziemlich leicht, etwas auch in Wasser, nicht in Aether und Petroleumäther löslich.

In der Hoffnung, ein krystallisirbares, besser zu unterscheidendes Amid zu bekommen, versuchte ich sie mit Zinn und Salzsäure in einer Lösung von Eisessig zu reduciren. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff gab die Flüssigkeit auf Zusatz von concentrirter Natronlauge allerdings einen grünlichen, harzigen, in Alcohol mit gelbgrüner Fluorescenz, in Säuren mit rother Farbe löslichen Niederschlag, aus welchem sich jedoch keine Krystalle isoliren liessen.

XII.

Triamidotriphenylphosphinoxyd [1])

$(C_6H_4NH_2)_3PO$. Aus Alcohol $= (C_6H_4NH_2)_3P{<}^{OC_2H_5}_{OH}$.

Die Nitrogruppe des krystallisirbaren nitrirten Triphenylphosphinoxyds kann man leicht durch die Amidogruppe ersetzen. In einen, 30 Theile Zinn und etwa 100—150 Theile mässig concentrirte Salzsäure enthaltenden Kolben werden 10 Theile Nitroverbindung nach und nach ohne Erwärmen eingetragen, das Gemisch eine Zeitlang (am besten 12 Stunden) stehen gelassen und zuletzt erhitzt, bis die Nitroverbindung völlig, das Zinn zum grössten Theil verschwunden und eine abfiltrirte Probe mit Wasser klar mischbar ist [2]). Hierauf verdünnt man

[1]) Berl. Ber. XVII, 923.

[2]) Anfänglich trug ich in ein kochendes Gemisch von 1 Theil Nitroverbindung und ca. 3 Theilen Eisessig Sn und conc. HCl portionenweise ein; dieses Verfahren bietet jedoch keine besonderen Vortheile.

die filtrirte Lösung mit viel Wasser und entzinnt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Entfernung des ausgeschiedenen Schwefelzinns. Aus der salzsauren Flüssigkeit scheidet sich dann die Base auf Zusatz eines grossen Ueberschusses concentrirter reiner Natronlauge als weisslich grauer krystallinischer Niederschlag ab. Es empfiehlt sich nicht, die salzsaure Lösung der Base vor dem Ausfällen einzudampfen, weil letztere dabei leicht dunkel gefärbt wird. Den erhaltenen Niederschlag wäscht man mit Wasser gut aus (falls er bräunlich sein sollte, auch mit etwas kaltem Alcohol) und krystallisirt ihn am besten aus kochendem Alcohol um, woraus er sich beim Erkalten in farblosen Prismen ausscheidet, welche eine Molekel Alcohol enthalten, resp. ein Aethoxylhydroxyd $(C_6H_4NH_2)_3P{<}^{OC_2H_5}_{OH}$ darstellen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 60—65% der theoretischen. Aus den Aetznatron haltigen Mutterlaugen kann man durch Eindampfen noch etwas Amid gewinnen.

I. 0.254 g „lufttrockene" Substanz gaben bei der Verbrennung 0.6033 g CO_2 und 0.1467 g H_2O.
II. 0.2655 g lufttrockene Substanz gaben 0.6315 g CO_2 und 0.1584 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_4NH_2)_3P{<}^{OC_2H_5}_{OH}$:		Gefunden: I	II
C:	65.04	%	64.75	64.85
H:	6.50	%	6.37	6.62.

Ueber concentrirter Schwefelsäure verliert die Base die eine Molekel Alcohol nicht; dieselbe geht jedoch bei 100—110° vollständig fort, und es bleibt Triamidotriphenylphosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3PO$ zurück.

0.2078 g der aus Alcohol krystallisirten bei 100—110° getrockneten Base gaben 0.5084 g CO_2 und 0.1072 g H_2O.
0.1662 g derselben gaben bei 15° und 746 mm Barometerstand 18.7 ccm N.

	Berechnet auf $(C_6H_4NH_2)_3PO$:		Gefunden:
C:	66.87	%	66.72
H:	5.57	%	5.73
N:	13.03	%	12.98.

Verschiedene bei 100° ausgeführte Abnahmebestimmungen sprachen ebenfalls für das Vorhandensein einer Molekel Alcohol in der Base.

I. 0.5312 g der aus Alcohol krystallisirten Substanz hatten bei 100—110° getrocknet einen Verlust von 0.0659 g.
II. 0.1902 g desgleichen eine Abnahme von 0.0235 g.
III. 0.2498 g „ „ „ 0.0307 g.
IV. 0.5431 g „ „ „ 0.0681 g.

	Berechnet:		Gefunden:			
			I	II	III	IV
1 C_2H_5OH:	12.46	%	12.40	— 12.35	— 12.29	— 12.53.

Da die Möglichkeit, dass die Base mit $2^1/_2$ Molekeln Wasser krystallisiren könne (wonach die berechnete Abnahme 12,23% betragen müsste), nicht ganz ausgeschlossen war, so wurden einige Gramme der aus Alcohol krystallisirten Verbindung in einem kleinen Kölbchen auf ca. 100—130° erwärmt, wobei langsam Kohlensäure durchgeleitet wurde. Die übergegangene, in einer kleinen mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangene Flüssigkeit erwies sich durch die Leichtigkeit, mit der sie Jod auflöste, hauptsächlich aber durch die charakteristische Jodoformreaktion als Alcohol. In viel heissem Wasser ist die Base löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen glänzenden, meist etwas röthlich gefärbten Blättchen aus. Vermuthend, dass dieselben mit einer Molekel Wasser krystallisirten resp. das Hydroxyd der Base wären, erhitzte ich eine kleine Menge anfangs auf 100—110°, dann höher, konnte jedoch selbst bei 190° keine Abnahme constatiren. Eine nun gemachte Analyse ergab die Formel des wasserfreien Oxydes:

0.4371 g der aus H_2O krystallisirten lufttrockenen Base gaben verbrannt 1.0742 g CO_2 und 0.2175 g H_2O.

	Berechnet auf $(C_6H_4NH_2)_3PO$:		Gefunden:
C:	66.87	%	67.02
H:	5.57	%	5.53.

Die Verbindung ist in Aceton leicht, in kaltem Wasser sehr

schwer löslich; fast unlöslich in stark alkalihaltigem Wasser und den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln.

Ein Theil alcoholfreie Base löst sich in 140.21, ein Theil alcoholhaltige in 122.6 Theilen Alcohol von 0.824 spec. Gewicht bei 15°. Oder 100 Theile Alcohol lösen 0.713 Th. alcoholfreie und 0.815 Th. alcoholhaltige Base.

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 258°. Mit Säuren bildet es in Wasser sehr leicht lösliche Salze, welche beim Verdunsten des Wassers zu gummiartigen, schliesslich fest und glasig werdenden Massen eintrocknen. Picrinsäure erzeugt einen citronengelben Niederschlag in der wässerigen Lösung eines Amidsalzes, der in der Wärme sich löst und beim Erkalten harzig wieder ausfällt. Die neutrale Lösung der salzsauren Base giebt mit Platinchlorid einen gelben, in Salzsäure leicht löslichen, sich beim Erhitzen zersetzenden Niederschlag. Quecksilberchlorid bewirkt eine weisse, in heissem Wasser und Alcohol lösliche Fällung. Ein weisser Niederschlag entsteht ebenfalls mit salpetersaurem Wismuth; derselbe ist leicht in Ammoniak, wenig in heissem Wasser, gar nicht in Alcohol löslich.

Triacetyltriamidotriphenylphosphinoxyd [1])

$$\left(C_6H_4N{<}\begin{matrix}H\\CO\,.\,CH_3\end{matrix}\right)_3PO + H_2O.$$

Durch Kochen des Triamidotriphenylphosphinoxydes mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Acetanilid, in welchem je ein H einer NH_2-Gruppe durch je einen Acetylrest ersetzt ist. Auf Aetherzusatz scheidet es sich anfangs harzig, dann beim Reiben mit einem Glasstabe als weisses Pulver ab, welches mit Aether ausgewaschen wird. Das Anilid krystallisirt aus wässerigem Alcohol oder verdünnter Essigsäure in kleinen warzenförmig gruppirten Krystallen mit einer Molekel Wasser. Letzteres geht beim Erhitzen auf 100—110° grösstentheils, vollständig jedoch erst bei 130—150° fort.

I. 0.532 g umkrystallisirte Substanz nahmen bei 100—150° 0.0201 g ab.
II. 0.3457 g nahmen 0.01361 g ab.

[1]) Berl. Ber. XVII, 923.

	Berechnet:		Gefunden: I	II
1 H_2O:	3.85	%	3.78	3.93.

Die mit der getrockneten Substanz ausgeführten Analysen gaben keine guten Resultate, weil wahrscheinlich beim Trocknen in Folge der hohen Temperatur sich etwas Substanz zersetzt:

0.3206 g der bei 100—130° getrockneten Substanz gaben 0.7499 g CO_2 und 0.1643 g H_2O.

	Berechnet auf $\left(C_6H_4N{<}^{H}_{CO\,CH_3}\right)_3PO$:		Gefunden:
C:	64.14	%	63.79
H:	5.34	%	5.69.

Dagegen erhielt ich bei einer Verbrennung der lufttrockenen Verbindung sofort richtige Zahlen für die Formel

$$\left(C_6H_4N{<}^{H}_{CO\,CH_3}\right)_3PO + H_2O.$$

0.2089 g lufttrockene Substanz gaben 0.4721 g CO_2 und 0.107 g H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
C:	61.67	%	61.63
H:	5.57	%	5.69.

Die Acetylverbindung schmilzt unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 186—87°. Sie ist in Aether und Wasser nicht, in Alcohol und Eisessig dagegen leicht löslich.

Tribenzoyltriamidotriphenylphosphinoxyd [1])

$$\left(C_6H_4N{<}^{H}_{CO\,C_6H_5}\right)_3PO + H_2O.$$

Das Benzoylderivat der Base bildet sich durch längeres Kochen derselben mit Benzoylchlorid, wobei das Amid sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung auflöst. Auf Aetherzusatz scheidet sich die Verbindung zuerst harzig aus und wird beim Reiben pulverig. Nach wiederholtem Auswaschen mit Aether, Auflösen in Alcohol und Ausfällen mit Wasser erhält man sie als weisses,

[1]) Berl. Ber. XVII, 923.

microkrystallinisches Pulver mit einer Molekel H_2O. In deutlichen Krystallen war sie aus keinem ihrer Lösungsmittel zu bekommen.

0.2281 g bei 100—110° getrocknete Substanz gaben verbrannt 0.6163 g CO_2 und 0.0948 g H_2O.

	Berechnet auf $\left(C_6H_4N{<}\overset{H}{CO}C_6H_5\right)_3PO$:		Gefunden:
C:	73.70	%	73.73
H:	4.72	%	4.62.

I. 0.3822 g Substanz nahmen bei 100—110° 0.0114 g ab.
II. 0.3562 g Substanz nahmen 0.0104 g ab.

	Berechnet:		Gefunden: I	II
$1\,H_2O$:	2.75	%	2.98	2.92.

Schmelzpunkt unter vorhergehendem Erweichen 166—68°[1]). In Eisessig, Essigäther, Chloroform, Alcohol ist der Körper leicht, etwas schwieriger in Benzol, kaum in Wasser, gar nicht in Aether löslich.

Methylirtes Triamidotriphenylphosphinoxyd.

Durch mehrstündiges Erhitzen des Amids mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhielt ich das jodwasserstoffsaure Salz einer methylirten Base als röthlich-gelbe, dickflüssige Masse, welche in kaltem Wasser unter Zurücklassung von etwas Harz löslich war. Die freie Base schied sich auf Zusatz von Ammoniak aus der wiederholt filtrirten klaren Lösung in Form eines weissen, sich harzig zusammenballenden und an der Luft bräunlich werdenden Niederschlags aus und wurde in Alcohol aufgelöst. Der kalten Lösung setzte ich dann so viel ammoniakalisches Wasser zu, als mit ihr, ohne bleibende Trübung, mischbar war, und erhielt nach längerem Stehen derselben weissliche, nadelförmige Krystalle in unbedeutender Menge, deren Schmelzpunkt nicht genau bestimmbar war und beim Umkrystallisiren stetig wechselte. Die Analysen stimmten am besten

[1]) In Berl. Ber. XVII. 923 als Schmelzpunkt irrthümlich 180° angegeben.

auf eine vierfach methylirte Base. Analysen des Niederschlages, bei 100—110° getrocknet (Substanz schmilzt unter 100°!):

	Gefunden:	
	I	II
C:	69.77 %	69.47
H:	6.88 %	7.20.

Analysen der bei 100—110° getrockneten Krystalle vom ungefähren Schmelzpunkt 182—86° (Abnahme beim Trocknen 4.56 %:)

	Gefunden:
C:	69.84 %
H:	6.91 %
N:	11.34 %.

Berechnet	%	C	H	N
auf $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3PO$:	%	70.76	7.37	10.32
„ $\frac{[C_6H_4N(CH_3)_2]_2}{C_6H_4NH_2}>PO$:	%	69.65	6.86	11.08
„ $\frac{C_6H_4N(CH_3)_2}{(C_6H_4NH_2)_2}>PO$:	%	68.09	6.55	11.96.

Bei späteren Versuchen liess ich Jodmethyl, in Methylalcohol gelöst, auf das Amid einwirken. Nach 5—6stündigem Erhitzen befand sich in der erkalteten Röhre unter einer Schicht von Methylalcohol ebenfalls eine röthlich-gelbe, dickflüssige Masse, welche (das jodwasserstoffsaure Salz) nach Abgiessen des Methylalcohols und überschüssigen Jodmethyls in Wasser gelöst und, wie auf Seite 42 angegeben, mit Ammoniak etc. behandelt wurde. Aus der alcoholisch wässerigen Lösung schieden sich dann nach längerer Zeit weisse Nadeln in ziemlich reichlicher Menge aus, deren Schmelzpunkt ungefähr bei 150—152° lag.

0.2376 g der Krystalle (lufttrocken) gaben 0.6055 g CO_2 und 0.1706 g H_2O.

	Berechnet auf $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3PO + C_2H_5OH$:		Gefunden:
C:	68.87	%	69.50
H:	7.94	%	7.97.

0.233 g der Krystalle nahmen bei 100—110° 0.0222 g ab.

	Berechnet:		Gefunden:
1 C_2H_5OH:	10.15	%	9.52.

Aus einem neuen Versuche gewonnene und getrocknete Krystalle von ungefährem Schmelzpunkt 149—52° zeigten über H_2SO_4 keine Abnahme und gaben bei der Analyse:

	Berechnet auf $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3PO$:		Gefunden:
C:	70.76	%	70.48
H:	7.37	%	7.50.

0.3187 g der Krystalle nahmen bei 100—110° 3.42% ab. Die Analyse einer bei demselben Versuche gewonnenen zweiten Krystallisation, die wiederholt umkrystallisirt war (verbrannt 0.2291 g Subst., welche über H_2SO_4 nach 12 Stunden 0.003 g abgenommen hatten) gab C: 68.73 %
H: 7.79 %.

Berechnet		C	H
auf $[C_6H_4N(CH_3)_2]_3PO + H_2O$:	%	67.76	7.53
„ $\left(C_6H_4N{<}\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right)_3PO$:	%	69.04	6.57
„ $\left(C_6H_4N{<}\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right)_3PO + C_2H_5OH$:	%	67.15	7.29.

Die Krystalle sind löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroleumäther oder Aether.

Es scheint nach diesen Versuchen, dass sich durch Erhitzen des Amids mit Jodmethyl allein die vierfach methylirte Base bildet, deren Schmelzpunkt durch anhängendes Harz sehr beeinflusst wird, während bei Zusatz von Methylalcohol die hexamethylirte Verbindung entsteht, die je nach den Umständen mit oder ohne eine Molekel Alcohol krystallisirt.

Hexabromtriamidotriphenylphosphinoxyd

$(C_6H_3Br_2NH_2)_3PO$.

Während Jod unter gewöhnlichen Umständen weder in der Kälte noch in der Wärme auf das Triamidotriphenylphosphin-

oxyd einwirkt, erzeugt Chlorwasser in der salzsauren Lösung des Amids einen braunen, Bromwasser einen weisslichen Niederschlag.

Die auf letztere Weise erhaltene Verbindung habe ich einer näheren Untersuchung unterzogen. Durch Auflösen des Amids in salzsäurehaltigem Wasser und Versetzen der heissen Lösung mit überschüssigem Bromwasser erhält man eine bromirte Base als weisslichen, stets etwas röthlichgrau gefärbten Niederschlag. Die überstehende, von freiem Brom gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit schwefeliger Säure entfärbt, der Niederschlag mit heissem Wasser gut ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Er entsprach der Formel eines sechsfach bromirten Amids.

0.6224 g der über H_2SO_4 getrockneten Substanz gaben, mit reinem Aetzkalk geglüht etc., 0.8848 g AgBr.

	Berechnet auf $(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$:		Gefunden:
6 Br:	60.22	%	60.41.

Verschiedene Analysen, welche ich von einem Präparat machte, das aus kalter Lösung des salzsauren Amids mit in Eisessig gelöstem Brom gefällt war, gaben etwas zu niedrige Zahlen. Bromirt man die Base direkt in „alcoholischer“ Lösung und fällt dann mit Wasser aus, so erhält man das Bromid zwar rein weiss, doch fallen die Brombestimmungen ca. 5 % zu niedrig aus.

Beim Erhitzen auf 100—130° nimmt die Verbindung fortwährend um ein Geringes ab und scheint demnach partielle Zersetzung zu erleiden. In Alcohol ist sie leicht mit röthlicher Farbe löslich und krystallisirt daraus schwierig in kleinen, undeutlichen, röthlichen Blättchen. Das Bromid löst sich in Säuren auf und wird durch Wasser wieder ausgefällt; es hat also nur noch schwach basischen Charakter. Es ist leicht in Aceton, wenig in Aether und Benzol löslich und schmilzt, im Röhrchen erhitzt, unter Zersetzung und Entwicklung von weissen Dämpfen. Der Schmelzpunkt ist daher nicht genau bestimmbar; er liegt bei etwa 205—6°. Die Frage, ob das Bromid bei der Darstellung

eine Molekel Wasser aufgenommen hat, und demnach das Hydroxyd des bromirten und amidirten Phosphins ist, lässt sich eigentlich nicht mit Bestimmtheit entscheiden.

Verschiedene Mengen Substanz, welche ungefähr 10 bis 14 Tage bei Sommertemperatur im Laboratorium gelegen hatten, nahmen über Schwefelsäure noch fast 2 % ab und beträgt in Folge des hohen Molekulargewichts der Procentgehalt für eine Molekel Wasser auch nicht viel mehr als 2 %.

0.7736 g Substanz, 10—14 Tage bei 15—25° getrocknet, nahmen über Schwefelsäure 0.0148 g ab.

0.4036 g Substanz, drei Wochen bei derselben Temperatur getrocknet, nahmen über H_2SO_4 0.0078 g ab.

	Berechnet:		Gefunden: I	II
1 H_2O:	2.21	%	1.91	1.93.

Bedenkt man jedoch, dass die Verbindung aus einem sehr feinen Pulver besteht und kaum Krystallisationsvermögen besitzt, so kann die gefundene Abnahme über SO_4H_2 auch durch anhängende Feuchtigkeit erklärt werden.

XIII.

Mit dem Triamidotriphenylphosphinoxyd ist das schon vor mehr als 30 Jahren dargestellte Anilid der Orthophosphorsäure (von Hugo Schiff[1]) isomer. Da diese Verbindung von H. Schiff nur oberflächlich charakterisirt ist, so hielt ich eine nähere Untersuchung für nicht uninteressant.

Orthophosphorsäureanilid

$PO(NHC_6H_5)_3$.

Hugo Schiff stellte diesen Körper durch Zusammenbringen von Phosphoroxychlorid mit Anilin dar, wobei das Gemisch rasch unter starker Erhitzung zu einer festen Masse erstarrte. Er erwärmte dann noch, zog die weisse Masse mit Wasser aus, um salzsaures Anilin zu entfernen, und constatirte durch eine Phosphorbestimmung des Rückstandes die stattgefundene Bildung eines Anilids der Phosphorsäure. Nach seinen Angaben ist der Körper leichter zersetzbar wie das (ebenfalls von ihm dargestellte Triphosphamid[2]) und fand er, dass derselbe durch Schmelzen mit Aetzkali in phosphorsaures Kalium und Anilin zerfällt.

Mich im wesentlichen an obige Angaben haltend, stellte ich durch Vermischen von 55 Theilen Anilin und 16 Theilen Phosphoroxychlorid das Anilid dar. Man giesst das Anilin langsam und in kleinen Portionen zu dem Phosphoroxychlorid, wobei Zischen und bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, und erwärmt zuletzt die zähe, fast feste Masse über der directen Flamme.

$$POCl_3 + 6\,C_6H_5NH_2 = PO(NHC_6H_5)_3 + 3\,C_6H_5NH_2 \,.\, HCl.$$

[1]) Ann. 101, 302.
[2]) Ann. 101, 300.

Nach dem Erkalten wird der röthlichweisse, harte Körper zerrieben und erst gut mit Wasser, um das gebildete salzsaure Anilin zu entfernen, dann mit wenig kaltem Alcohol ausgewaschen. Aus kochendem Alcohol, worin es ziemlich schwierig löslich, scheidet sich das Anilid dann beim Erkalten in langen, dünnen, glänzend weissen, sternförmig gruppirten Nadeln, oder auch in compacten prismatischen Krystallen aus, deren anfänglich röthliche Färbung beim Umkrystallisiren verschwindet. Die erstere Krystallform bekommt man meist aus concentrirten, die letztere aus verdünnten Lösungen. Beim Liegen an der Luft werden die Nadeln matter und verlieren ihren Glanz, als ob sie verwitterten, eine Erscheinung, welche vielleicht auf Aenderung der Krystallform beruht, da die Verbindung weder mit Alcohol noch Wasser krystallisirt. Ein Gewichtsverlust findet daher beim Erhitzen auf 100—110° nicht statt.

0.2422 g lufttrockene Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5946 g CO_2 und 0.124 g H_2O.

	Berechnet auf $PO(NHC_6H_5)_3$:		Gefunden:
C:	66.87	%	66.95
H:	5.57	%	5.68.

Der Schmelzpunkt des Anilids ist 208°.

Herr Prof. Dr. Arzruni ist so freundlich gewesen, die Krystalle des Anilides zu bestimmen, und machte mir folgende Mittheilungen:

Farblose, stark glänzende und stark lichtbrechende, sechsseitige Tafeln des rhombischen Systems.

Die vorliegenden Krystalle haben gerundete oder stark ausgehöhlte Flächen und gestatten keine genauen Messungen. Sie sind offenbar zu lange in Berührung mit der Mutterlauge geblieben, welche sie bei Temperaturschwankungen theilweise wieder aufgelöst hat.

Beobachtet wurden die Gestalten: (010), welche den tafelartigen Habitus bedingt; (110), (211) und (025), welch letztere Form nicht an allen Krystallen oder nur einseitig auftritt und, wie (211), sich schlecht zum Messen eignet.

Die Winkelwerthe sind daher nur als approximative anzusehen, obwohl sie als Mittel an einer grossen Zahl von Krystallen gewonnen wurden.

	Gemessen [1]):	Berechnet:
$110 . 1\bar{1}0$	*58° 30′	—
$110 . 010$	60° 46′	60° 45′
$211 . \bar{2}11$	83° 37′	81° 32′
$\bar{2}11 . 2\bar{1}1$	21° 30½′	21° 48′
$010 . 211$	*79° 6′	—
$110 . 211$	47° 52′	46° 10′
$010 . 025$	57° 14′	57° 12′
$025 . 0\bar{2}5$	64° 39′	65° 36′.

Als Axenverhältniss ergab sich aus den mit * bezeichneten Werthen:

$$a : b : c = 0{,}5575 : 1 : 0.2578.$$

Die Ebene der optischen Axen ist (100); die eine Mittellinie ist die Axe b. Wahrscheinlich ist es die zweite, denn natürliche Platten nach (010) zeigen nur Büschel, die symmetrisch in der Richtung der Verticalaxe gelegen sind, aber keine Axenaustritte. Die erste Mittellinie wäre demnach die Verticalaxe c. Um den spitzen Axenwinkel zu sehen, eigneten sich die Krystalle nicht und sind dieselben zu dünn und brüchig, um mit Vortheil zur Herstellung geeigneter Platten verwendet werden zu können.

Das Anilid ist in verdünnter wie concentrirter Salzsäure, in Natronlauge und Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether, Chloroform, Benzol und kaltem Alcohol, leichter in heissem Alcohol und sehr leicht in Aceton und Eisessig. Es kann mit verdünnter, concentrirter oder alcoholischer Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu zersetzen, ist also ein sehr beständiger Körper. Mit alcoholischer Kalilauge gekocht, giebt das Filtrat keine Reaction auf Phosphorsäure; verjagt man aber durch fort-

[1]) Vergl. Anmerk. 1 Seite 10 und Anmerk. 1 S. 19.

gesetztes Kochen im Reagensglase den Alcohol, so erhält man beim Erkalten eine, in Wasser lösliche, geschmolzene Masse, welche auf Zusatz von Säuren einen weisslichen Niederschlag giebt; das Filtrat reagirt ausserdem auf Phosphorsäure. Es werden hier, je nach der Dauer der Einwirkung, wahrscheinlich $PO.OK(C_6H_5NH)_2$ — $PO.(OK)_2C_6H_5NH$ — $PO(OK)_3$ —, also die Kaliumsalze von Anilido — oder reiner Phosphorsäure gebildet. Während das Anilid gegen Salzsäure und gegen Alkalien so sehr beständig ist, wird es durch oxydirende Substanzen leicht zersetzt. So entsteht durch concentrirte Salpetersäure sogleich Phosphorsäure und Nitranilin unter Rothfärbung der Flüssigkeit: Zersetzung wird auch schon durch Eisenchlorid bewirkt.

Orthophosphorsäurehexabromanilid

$PO(NHC_6H_3Br_2)_3$.

Wie in dem Amid des Triphenylphosphinoxyds durch Brom 6 Wasserstoffatome sich direct substituiren lassen, so bildet das Anilid der Orthophosphorsäure ebenfalls eine sechsfach bromirte isomere Verbindung. Dieselbe entsteht beim Kochen des Anilids mit überschüssigem Brom unter Wasser oder auch durch Bromiren des in Eisessig gelösten Anilids. Das überschüssige Brom wird durch Erwärmen verjagt und das abfiltrirte unlösliche Bromid wiederholt mit Alcohol ausgekocht, um es von einer anhängenden röthlichen Substanz, welche sich bei der Darstellung gebildet hat, zu befreien. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man es aus kochendem Eisessig um, woraus es sich in langen, dünnen, seideglänzenden, weissen Nadeln, welche häufig die Flüssigkeit breiartig erstarren machen, ausscheidet. Dieselben sind sehr biegsam und schmelzen, etwas bräunlich werdend, bei 252 - 53°. Auf dem Filter gesammelt und getrocknet bilden diese Nadeln eine zusammenhängende, verfilzte, papierartige Masse und haben ein, im Verhältniss zum Volumen, geringes Gewicht.

0.3535 g der aus Eisessig krystallisirten und über gelöschtem Kalk und Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben mit Aetzkalk geglüht 0.4997 AgBr.

	Berechnet auf $PO(NHC_6H_3Br_2)_3$:		Gefunden:
Br:	60.22	%	60.14.

Das Bromanilid der Orthophosphorsäure ist schwer löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, concentrirter Schwefelsäure. Von Alcohol und Aether wird es kaum, von Wasser und Petroleumäther gar nicht aufgenommen.

In nachstehender Tabelle habe ich die wesentlichsten Unterschiede der beiden isomeren Verbindungen $(C_6H_4NH_2)_3PO$ und $PO(NHC_6H_5)_3$, wie der beiden Isomeren $(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$ und $PO(NHC_6H_3Br_2)_3$ übersichtlich zusammengestellt.

Es ist bemerkenswerth, dass in der einen Bromverbindung der Eintritt von Brom den Schmelzpunkt erniedrigt, in der anderen um ungefähr ebenso viel erhöht.

Dianilidoorthophosphorsäure

$PO.OH(NHC_6H_5)_2$.

Das Chlorid $POCl(NHC_6H_5)_2$ dieser Verbindung entsteht, wenn man auf mit Aether verdünntes Phosphoroxychlorid Anilin einwirken lässt, oder auch durch directes Zusammenbringen von Anilin mit überschüssigem Phosphoroxychlorid. Letzterer Weg ist der zweckmässigste und deshalb von mir befolgt; ich habe jedoch vorgezogen, das leicht veränderliche Chlorid in die Säure überzuführen und diese zu untersuchen.

Zur Darstellung giesst man 2 Theile Anilin (4 Mol.) allmählich zu einem Theile Phosphoroxychlorid (1 Mol.) und erwärmt zuletzt über directer Flamme, bis die beinahe feste Masse wieder flüssig geworden ist. Es hat sich dann das Chlorid und salzsaures Anilin gebildet:

$$POCl_3 + 4\,C_6H_5NH_2 = PO(NHC_6H_5)_2Cl + 2\,C_6H_5NH_2 . HCl.$$

Die noch heisse Flüssigkeit wird in Wasser gegossen und die langsam fest werdende Masse zerrieben und gut ausgewaschen, um alles salzsaure Anilin zu entfernen. Durch Behandlung des Rückstandes mit Natronlauge, wobei das Chlorid

Verhalten gegen	Triamidotriphenyl-phosphinoxyd $(C_6H_4NH_2)_3PO$	Orthophosphorsäure-anilid (H. Schiff) $(C_6H_5NH)_3PO$	Hexabromtriamido-triphenylphosphinoxyd $(C_6H_2Br_2NH_2)_3PO$	Phosphorsäure-hexabromanilid $(C_6H_3Br_2NH)_3PO$
heisses Wasser	schwer löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
heissen Alcohol	löslich, mit 1 Molekel Alcohol auskrystallisirend	löslich	leicht löslich	kaum löslich
Eisessig	leicht löslich, unkrystallisirbares Salz bildend	löslich, unverändert auskrystallisirend	leicht löslich, nicht krystallisirbar	schwierig löslich beim Kochen, in langen Nadeln krystallisirend
verdünnte Salzsäure	leicht löslich, unkrystallisirbare Salze bildend	unlöslich	löslich, durch H_2O ausfällbar	unlöslich
conc. Salzsäure				
verd. Schwefelsäure				
verd. Salpetersäure				
conc. Salpetersäure		zerfällt in Phosphorsäure und Nitranilin	erleidet Zersetzung	
höhere Temperatur	schmilzt bei 258°	schmilzt bei 208°	schmilzt bei 205—6° unter Zersetzung	schmilzt bei 252—53°.

in das dianilidophosphorsaure Natrium übergeht, während gebildetes neutrales Anilid als unlöslich zurückbleibt, und Versetzen der Lösung mit Salzsäure erhält man einen weissen Niederschlag der freien Säure. Derselbe wird behufs Reinigung nochmals in Ammoniak gelöst und aus der filtrirten klaren Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die so erhaltene Säure, ein weissliches Pulver, trocknete ich über Schwefelsäure im Vacuum. Sie wird von kaltem Wasser nicht verändert und ist darin unlöslich. Beim Erwärmen löst sie sich, jedoch nicht als solche, sondern unter Bildung von Anilin und Phosphorsäure. Noch schneller wird diese Zersetzung durch Säuren bewirkt. In alcalischen Flüssigkeiten ist sie dagegen als Salz sehr beständig. Eine solche Lösung kann lange gekocht werden, ohne dass sich Phosphorsäure und Anilin bilden. Die Säure schmilzt bei 196 bis 197° unter Bräunung. Eine Phosphorbestimmung führte ich in der Weise aus, dass die Substanz mit Salzsäure gekocht und aus der schwach ammoniakalisch gemachten Lösung die gebildete Phosphorsäure mit Magnesiumgemisch gefällt wurde.

0.3912 g Substanz gaben 0.1744 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet auf $PO\,OH(NHC_6H_5)_2$		Gefunden:
P:	12.45	%	12.50.

In Alcohol und Eisessig ist die Säure leicht, in Chloroform und Aether schwer, in Benzol nicht löslich. Versetzt man eine neutrale concentrirte Lösung ihres Ammonsalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser Niederschlag des Silbersalzes. Dasselbe ist ausser in verdünnter Salpetersäure oder verdünntem Ammoniak auch in reinem Wasser löslich und scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in Nadeln aus. An Luft und Licht bräunt es sich und wird zersetzt.

Eine Monoanilidoorthophosphorsäure $PO(NHC_6H_5)(OH)_2$ scheint nicht auf ähnliche Weise darstellbar zu sein. Wenigstens erhielt ich durch Einwirkung von Anilin auf einen grossen Ueberschuss von Phosphoroxychlorid und Behandlung der erhaltenen Masse wie oben nur die Dianilidophosphorsäure neben salzsaurem Anilin.

XIV.

Schlussbetrachtung.

Unterziehen wir, gestützt auf die vorliegenden Ergebnisse das Verhalten des Triphenylphosphins zu den tertiären Phosphinen der Fettreihe einer vergleichenden Betrachtung, so finden wir im Grossen und Ganzen viele Aehnlichkeiten, aber auch nicht zu verkennende Unterschiede. Abgesehen davon, dass Triphenylphosphin die specifischen Eigenschaften substituirter Benzole zeigt, fällt uns sofort die Thatsache in die Augen, dass der mit aromatischen Radicalen verbundene Phosphor zwar immer noch grosse Neigung hat, seine zwei freien Valenzen durch negative Elemente und Gruppen zu sättigen, dieses Sättigungsvermögen sich jedoch im Verhältniss zu dem der tertiären Alkylphosphine wesentlich verringert hat. Während letztere sich begierig mit Säuren verbinden, zeigt Triphenylphosphin nur noch einen schwach basischen Charakter. Die Trialkylphosphine oxydiren sich an der Luft lebhaft, häufig unter Entzündung; Triphenylphosphin ist dagegen auch in mit Luft gefüllten Gefässen unzersetzt destillirbar und nur auf Umwegen der Oxydation zugänglich. Mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich nicht mehr. Aus seinen Alkyljodidadditionsproducten, welche im Gegensatz zu den Tetraalkylphosphoniumjodiden durch Kalilauge zersetzt werden, lassen sich Phosphoniumbasen vermittelst feuchten Silberoxyds nicht isoliren; letztere scheinen daher nicht mehr existenzfähig zu sein.

Inhalt.

		Seite
I.	**Einleitung**	1
II.	**Triphenylphosphin**	4
	Darstellung desselben und Untersuchung der Nebenprodukte, sowie der Natriumrückstände	4—9
	Eigenschaften des Triphenylphosphins	9
III.	**Triphenylphosphinhydroxyd und -oxyd**	13
IV.	**Triphenylphosphinoxydnitrat**	14
V.	**Triphenylphosphinsulfid**	15
VI.	**Triphenylphosphinselenid**	16
VII.	**Additionsproducte des Triphenylphosphins mit Alkyljodiden**	17—23
	Triphenylmethylphosphoniumjodid	18
	Triphenylaethylphosphoniumjodid	18
	Triphenylpropylphosphoniumjodid	19
	Triphenylisopropylphosphoniumjodid	20
	Triphenylisobutylphosphoniumjodid	22
	Triphenylisoamylphosphoniumjodid	22
VIII.	**Triphenylmethylphosphoniumchlorid und Platindoppelsalz**	23—24
IX.	**Diphenylalkylphosphinoxyde**	25—27
	Diphenylmethylphosphinoxyd	26
	Diphenylaethylphosphinoxyd	26
	Diphenylisoamylphosphinoxyd	27
X.	**Triphenylbenzylphosphoniumchlorid und dessen Derivate**	28—32
	Triphenylbenzylphosphoniumchlorid	28
	Triphenylbenzylphosphoniumbromid	29
	Triphenylbenzylphosphoniumjodid	30
	Triphenylbenzylphosphoniumnitrat	30
	Triphenylbenzylphosphoniumpicrat	31
	Triphenylbenzylphosphoniumbichromat	31
	Triphenylbenzylphosphoniumsulfocyanat	32
XI.	**Trinitrotriphenylphosphinoxyde**	32—36
	Gewöhnliches Trinitrotriphenylphosphinoxyd	33
	Isomeres Trinitrotriphenylphosphinoxyd	35
XII.	**Triamidotriphenylphosphinoxyd und Derivate**	36—45
	Triamidotriphenylphosphinoxyd	36
	Triacetyltriamidotriphenylphosphinoxyd	39
	Tribenzoyltriamidotriphenylphosphinoxyd	40
	Methylirtes Triamidotripenylphosphinoxyd	41
	Hexabromtriamidotriphenylphosphinoxyd	43
XIII.	**Orthophosphorsäureanilid und Derivate**	46—52
	Orthophosphorsäureanilid	46
	Orthophosphorsäurehexabromanilid	49
	Dianilidoorthophosphorsäure	50
	Vergleichende Tabelle	51
XIV.	**Schlussbetrachtung**	53